Ueber die Frage

der

isomorphen Vertretung von Halogen und Hydroxyl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Gustav Fels

aus Leipzig.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1900.

Separat-Abdruck aus: Zeitschrift f. Krystallogr. u. Mineralogie. XXXII. Bd. Heft 4.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0055

Von grosser Bedeutung für die Aufklärung der chemischen Constitution der Mineralien war es, als Brush und Dana die beiden Mineralien

	Wagnerit	$PO_4Mg[MgF]$
und	Triploidit	$PO_4(Mn, Fe)[(Mn, Fe)OH]$

als isomorph erkannten, also zuerst die Möglichkeit einer isomorphen Vertretung von Fluor durch Hydroxyl feststellten[1]). Einerseits war die neu erkannte Thatsache wichtig für die Systematik, die, auf chemisch-krystallographischer Grundlage aufgebaut, die mannigfachen Beziehungen zwischen den Mineralien möglichst klar zum Ausdruck zu bringen sucht, andererseits trug die Entdeckung viel dazu bei, für die zahlreichen, meist den Gruppen der Phosphate und Silicate angehörenden Mineralien, die (wie Wagnerit und Triploidit) Fluor und, dieses ganz oder theilweise ersetzend, Hydroxyl enthalten, möglichst einfache Formeln aus den Analysen ableiten zu können.

Die wichtigsten weiteren Beispiele für eine solche Vertretung von Fluor und Hydroxyl im wechselnden Verhältnisse sind

Prosopit	$2Al(F, OH)_3 . Ca(F, OH)_2$
Apatit	$[PO_4]_3(Cl, F, OH)Ca_5$

und bei den Silicaten

Topas	$SiO_4Al_2(F, OH)_2$,

sowie die Gruppe des Humit $[SiO_4]_3Mg_5[Mg(F, OH)]_2$.

Im Apatit findet sich nun als Halogen neben Fluor noch Chlor, es sind eigentliche Chlorapatite, wenn dieser Bestandtheil vor Fluor vorherrscht, während Hydroxyl immer nur in geringer Menge vorhanden ist. Sonst

1) In neuerer Zeit wurde nun von Penfield die Zugehörigkeit des Herderit $PO_4Ca[Be(OH, F)]$ zur Wagneritgruppe bewiesen, also in gewissem Sinne das nach den Untersuchungen Brush und Dana's zu erwartende Mittelglied zwischen Wagnerit und Triploidit gefunden.

tritt im Mineralreiche *Cl* neben *F* und (*OH*) nur noch auf in dem, dem Apatit analog zusammengesetzten arsensauren Salze: Svabit, im Adelit, zur Wagneritgruppe gehörend, in dem regulär krystallisirenden Silicate Zunyit und dem seltenen, überbasischen Sulfate Connellit. Ist nun eine solche isomorphe Vertretung von Fluor, Chlor und Hydroxyl, wie sie in den oben angeführten Mineralien zu Tage tritt, und wie sie zum Ausdrucke kommt einerseits in chemischer Beziehung in dem wechselnden Mengenverhältnisse der drei Bestandtheile, andererseits krystallographisch in dem zwischen bestimmten Grenzen sich ändernden Axenverhältnisse, ist eine solche ganz unabhängig von dem Mineral selbst, d. h. von den sonst noch vorhandenen Bestandtheilen und von der Grösse des Moleküls, so muss sie sich auch bei künstlich dargestellten Verbindungen wiederfinden, anorganischen wie organischen.

Unter den letzteren sind es die Benzolderivate, deren krystallographisches Studium schon so manche wichtige Thatsachen geliefert hat, und die auch für den vorliegenden Fall am günstigsten schienen, eine isomorphe Vertretung von Halogen und Hydroxyl durch möglichst zahlreiche Beispiele darzuthun, bezw. die vorhandenen morphotropischen Beziehungen festzustellen.

Da bis jetzt nur sehr wenige feste Fluorbenzolderivate bekannt sind, deren Darstellung zudem mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, wurde von diesen abgesehen, zumal bei der chemischen Gleichartigkeit von *F*, *Cl*, *Br* und *J* der Beweis, dass *Cl*, *Br* und *J* durch (*OH*) isomorph vertretbar seien, auch ein solcher für *F* gewesen wäre.

Bei der Zusammenstellung der bisher bekannten, hierher gehörigen, gemessenen Verbindungen war kein directes Beispiel für eine solche Isomorphie zu finden, mehrere, die dagegen sprachen. Die folgende Untersuchung hat diese Beispiele bedeutend vermehrt, sie wird zeigen, dass dieselben nicht durch Polymorphie der betreffenden Verbindungen zu erklären sind, und dass sogar morphotropische Beziehungen zwischen den entsprechenden Halogen- und Hydroxylderivaten nur in vereinzelten Fällen zu beobachten sind, dass also wenigstens auf diesem Gebiete nicht die in letzter Zeit bei den Mineralien als unumstösslich geltende Thatsache einer solchen Vertretung zu bestätigen ist.

Um dies zu zeigen, sind nun in vorliegender Abhandlung die analog zusammengesetzten Halogenderivate, falls sie sämmtlich krystallographisch bekannt sind, gruppenweise zusammengestellt mit den entsprechenden Hydroxylverbindungen, unter Mitbenutzung früherer Untersuchungen, die zum Theil ergänzt und berichtigt wurden.

Alle Verbindungen, die aus irgend einem Grunde zu dieser Arbeit nöthig waren, wurden nach bekannten Methoden dargestellt, so dass eine specielle Erwähnung dieser nicht nöthig ist. Die bei den einzelnen, ge-

messenen Verbindungen angegebenen Schmelzpunkte wurden sämmtlich an gut ausgebildeten Krystallen bestimmt; soweit dieselben von den Angaben anderer Autoren merklich abwichen, wird es jedesmal besonders erwähnt werden.

Die Wiedergabe der einzelnen Benzolderivate geschah in der Weise, dass mit den einfachst zusammengesetzten begonnen wurde. Bei dieser Anordnung wäre mit der Grösse des Moleküls eine immer nähere Uebereinstimmung zwischen den Halogen- und Hydroxylverbindungen zu erwarten.

Halogensubstitutionsproducte des Benzols und Phenols.

1. Als erste Vergleichsreihe bietet sich folgende dar:

p-Dichlor-,	Dibrom-,	Dijodbenzol	p-Bromphenol	und Hydrochinon
Cl	*Br*	*J*	*OH*	*OH*
Cl	*Br*	*J*	*Br*	*OH*
Monoklin.	Monoklin.	Rhombisch.	Tetragonal.	Monoklin, hexag.

p-Dichlorbenzol $= C_6H_4^{1,4}Cl_2$ ist nach Lehmann[1]) dimorph.

Die stabile Modification wurde von Des Cloizeaux[2]) gemessen, dessen Angaben hier wiedergegeben werden mögen, da sie in dieser Zeitschrift nicht enthalten sind. Wegen der Beziehung zu anderen Substanzen mussten aber die Formen $\{001\}$ und $\{\bar{1}01\}$ bei Des Cloizeaux in ihrer Stellung mit einander vertauscht werden.

Monoklin. Schmelzp. 53°. Spec. Gew. bei 21,5° = 1,526 (Fels).

$$a : b : c = 2{,}3666 : 1 : 1{,}392; \quad \beta = 100° 25'.$$

Comb.: $a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $c = \{001\}$, $r = \{10\bar{1}\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : r$	$= (100) : (10\bar{1})$	$= *67° 30'$	—
$a : m$	$= (100) : (110)$	$*66\ 45$	—
$a : c$	$= (100) : (001)$	$*79\ 35$	—
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	—	$46° 30'$
$m : r$	$= (110) : (10\bar{1})$	$81\ 26—81° 4'$	$81\ 19$

Axenebene $\{010\}$. Erste Bisectrix fast normal zu $\{10\bar{1}\}$.

Doppelbrechung stark, negativ.

Schwache geneigte Dispersion; Dispersion der optischen Axen sehr stark, $\varrho > v$. $2H$ (in Oel) = ca. 70° 50′ (für Roth).

1) Diese Zeitschr. **18**, 467.

2) Ann. chim. phys. 1868 (4), **15**, 255.

Die Krystalle werden an der Luft sehr schnell trübe und krümmen sich leicht unter dem Drucke der Finger.

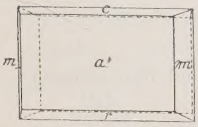
Vollkommen isomorph mit dieser Modification ist die gewöhnliche, stabile Modification von

p-Dibrombenzol[1] $= C_6H_4^{1,4}Br_2$.

Schmelzpunkt 87°—87,5°. Spec. Gew. bei 17,5° = 2,261 (Fels).

Sie wurde zuerst von Ch. Friedel[2]), aber unvollständig, gemessen und im Folgenden vervollständigt.

Fig. 1.



Monoklin.

$a : b : c = 2{,}472 : 1 : 1{,}3774$; $\beta = 98°\,11{,}5'$.

Die Krystalle der Combination $a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $c = \{001\}$, $r = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 1), sind aus Aceton, Ligroin oder Alkohol leicht zu erhalten, tafelartig nach $\{100\}$ und nach der b-Axe gestreckt.

An der Luft trüben sie sich leicht, da die Substanz, ebenso wie p-Dichlorbenzol, namentlich im Sonnenlichte, etwas flüchtig ist.

	Beobachtet.		Kanten:	Berechnet:
	Friedel:	Fels:		
$a : r = (100) : (10\bar{1}) =$	*67°16′	67°20,5′	9	—
$a : m = (100) : (110)$	*67 46	67 46,5	12	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	44 24	44 36	4	44°28′
$a : c = (100) : (001)$	—	*84 48,5	1	—
$m : c = (110) : (001)$	—	86 36,5	2	86 54,5
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	81 34	81 53	1	81 35,5

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ unvollkommen.

Axenebene $\{010\}$; die zweite Bisectrix bildet im stumpfen Winkel β mit c ca. 50°.

Axenwinkel klein. Doppelbrechung stark.

Die Isomorphie der stabilen Modificationen der Chlor- und Bromverbindungen spricht sich deutlich im Habitus der Krystalle, in den Winkeln und optischen Eigenschaften aus.

Dagegen ist p-Dijodbenzol $= C_6H_4^{1,4}J_2$ (Sansoni)[3]) rhombisch,

---

1) Das Fortwachsen eines Krystalles der gewöhnlichen Modification von $C_6H_4Br_2$ in einer kalten, alkoholischen Lösung von $C_6H_4Cl_2$ liess sich in ausgezeichneter Weise unter dem Mikroskope beobachten. Es ist daher die Angabe Lehmann's (a. a. O.) »bei raschem Abkühlen des Schmelzflusses erhält man eine labile, etwas niedriger schmelzende Modification von p-Dichlorbenzol, die mit der gewöhnlichen Modification von p-Dibrombenzol isomorph ist«, in ihrem letzten Theile nicht zutreffend.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1869, **2**, 16.

3) Diese Zeitschr. **20**, 595.

wahrscheinlich entsprechend den labilen Modificationen der vorigen Substanzen. $a : b : c = 0{,}4342 : 1 : 0{,}3653$.

p-Bromphenol $= C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{4}{B}r$ (Grünling)[1] ist tetragonal, pyr.-hem.

$$a : c = 1 : 0{,}4555.$$

Es zeigt keine Beziehung zum p-Dijodbenzol, da, falls man bei letzterem die a- und c-Axen mit einander vertauscht, die c-Axen beider Körper zwar fast gleich werden, aber das Verhältniss von $a : b$ sehr verschieden ist; noch weniger kann p-Bromphenol mit p-Dichlor- bezw. Dibrombenzol verglichen werden.

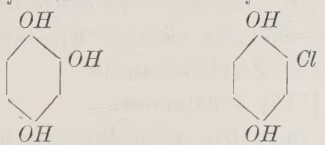
Das Hydrochinon $= C_6H_4(\overset{1,4}{O}H)_2$ endlich hat bekanntlich zwei, eine stabile, hexagonal-rhomboëdrisch-hemiëdrische (Groth)[2] und eine labile, monokline Modification. Das Axenverhältniss letzterer

$$a : b : c = 2{,}605 : 1 : 1{,}558; \quad \beta = 107^0\,0' \qquad \text{Lehmann}^3)$$

zeigt allerdings mit denen von p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol eine Aehnlichkeit, aber sonst besteht keine nähere Beziehung. Denn die Hydrochinonkrystalle sind äusserst dünntafelig nach $\{001\}$ ausgebildet, diese Form mit $\{\bar{1}11\}$ combinirt, während p-Dichlorbenzol dicktafelig nach $\{100\}$ krystallisirt, mit dem Prisma als herrschende Form, deren Winkel mit jenen von $\{\bar{1}11\}$ keine Aehnlichkeit haben.

2. Weiter wären zu vergleichen:

Oxyhydrochinon und Chlorhydrochinon



Oxyhydrochinon $= C_6H_3(\overset{1,2,4}{O}H)_3$ (Schmelzpunkt 140,5°) wurde von A. Brezina[4] gemessen.

Monoklin. $a : b : c = 0{,}7485 : 1 : 1{,}0106; \ \beta = 91^0\,46'$.

Comb.: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $p = \{\bar{1}11\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= 73^0\,58'$	$73^0\,36'$
$m : c$	$= (110) : (001)$	$88\ 13$	$88\ 35$
$p : c$	$= (\bar{1}11) : (001)$	$60\ 45$	$60\ 23$
$p : m$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$31\ 2$	$31\ 2$
$p : p$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$62\ 10$	$62\ 47$

1) Diese Zeitschr. **7**, 582. 2) Diese Zeitschr. **1**, 45.
3) Diese Zeitschr. **1**, 44 und 127. 4) Wiener Monatsh. 1884, **5**, 592.

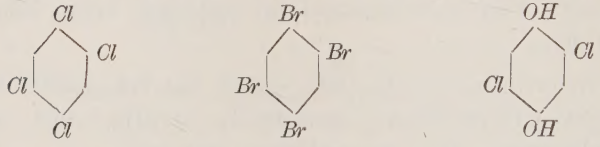
Monochlorhydrochinon $= C_6H_3(\overset{1,4}{OH})_2\overset{2}{Cl}$ ist

Monoklin. $a : b : c = 2{,}7675 : 1 : 2{,}3092$; $\beta = 117^0\,57'$. Fock[1]).

Die Krystalle sind dünntafelig und sehr vollkommen spaltbar nach {001}, darin, wie in den Winkelwerthen, sich scharf vom Oxyhydrochinon unterscheidend.

3. Die nächste Gruppe sei gebildet aus

s-Tetrachlor- bezw. Tetrabrombenzol und p-Dichlorhydrochinon

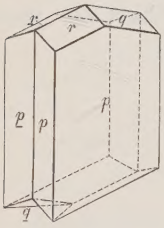


s-Tetrachlorbenzol	Bodewig	Monoklin	0,9041 : 1 : 0,3650;	$\beta = 99^0\,26'$
s-Tetrabrombenzol	Fels	-	0,9489 : 1 : 0,3474;	$\beta = 94\ 24{,}5$
p-Dichlorhydrochinon	-	-	1,2738 : 1 : 1,1259;	$\beta = 105\ 49{,}5$

s-Tetrabrombenzol $= C_6\overset{1,2,4,5}{H_2}Br_4$. Schmelzpunkt 180°—181°.

Spec. Gew. bei 20° = 3,027.

Fig. 2.



Monoklin. $a : b : c = 0{,}9489 : 1 : 0{,}3474$;

$\beta = 94^0\,24{,}5'$.

Die Krystalle wurden aus Schwefelkohlenstoff erhalten und zeigten die Comb. $p = \{110\}$, $r = \{101\}$, $q = \{011\}$. Es sind ziemlich dickprismatische, immer nur an einem Ende gut ausgebildete Zwillinge nach {110} (Fig. 2); häufig waren scheinbar einfache Krystalle mit ganz dünner, eingelagerter Zwillingslamelle.

Spaltbarkeit nach {110} vollkommen.

Axenebene normal zu {010}. Erste Bisectrix liegt in {010} im stumpfen Axenwinkel. Auf (110) bildet eine Auslöschungsrichtung 15° mit der vorderen Prismenkante, nach oben hin convergirend.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0) =$	*86° 49,5′	20	—
$p : r = (110) : (101)$	*68 39	12	—
$q : r = (011) : (101)$	*28 0	5	—
$p : \underline{p} = (1\bar{1}0) : (\bar{1}10)$	6 18,5	6	6° 21′
$q : \underline{q} = (011) : (0\bar{1}1)$	40 25	1	40 32
$r : \underline{r} = (101) : (\bar{1}0\bar{1})$	42 24,5	1	42 42
$r : \underline{p} = (101) : (\bar{1}10)$	82 19,5	1	—
$q : p = (011) : (110)$	—	—	73 7
$q : \underline{q} = (011) : (0\bar{1}\bar{1})$	—	—	33 46

1) Diese Zeitschr. 7, 39.

s-Tetrachlorbenzol $= C_6H_2^{1,2,4,5}Cl_4$. Schmelzpunkt 140°—141°.
Spec. Gew. bei 21,5° = 1,858.

Dieses ist völlig isomorph mit der vorhergehenden Verbindung, obgleich die Unterschiede in den Winkeln bis zu 5° betragen.

Die von Bodewig[1]) aus Aether erhaltenen Krystalle sind in ihrem Aussehen gleich denen der Bromverbindung, während die Krystalle, wie ich sie aus Schwefelkohlenstoff erhielt, nur an ihrem unteren Ende gut ausgebildet waren, hier drei Flächen, nämlich $(0\bar{1}1)$, $(\underline{1}01)$ und $(01\bar{1})$, mit dem einspringenden Winkel zwischen $(\underline{1}01)$ und $(01\bar{1})$, zeigend.

$a : b : c = 0{,}9041 : 1 : 0{,}36496$; $\beta = 99°26'$. Bodewig.

	Beobachtet. Bodewig:	Fels:	Kanten:	Berechnet:
$p : p = (110) : (1\bar{1}0)$	= *83°28′	83°28′	6	—
$p : r = (1\bar{1}0) : (101)$	*68 11	68 26,5	2	—
$q : r = (011) : (101)$	*28 12	27 44	2	—
$p : \underline{p} = (1\bar{1}0) : (\underline{\bar{1}10})$	13 5	12 47	1	13° 4′
$p : \underline{q} = (\bar{1}10) : (0\underline{1}1)$	83 29	83 52,5	2	83 37
$q : \underline{q} = (01\bar{1}) : (0\underline{\bar{1}1})$	—	12 37	2	12 46
$q : \underline{r} = (01\bar{1}) : (\underline{1}01)$	—	15 7	2	15 26

Spaltbarkeit nach {110} vollkommen.

Die optische Untersuchung der Krystalle ergab: Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix = b. Auf (110) bildet eine Auslöschungsrichtung, zugleich die Trace der Axenebene auf dieser Fläche, mit der vorderen Prismenkante 15°, nach oben hin convergirend.

$C_6H_2Cl_4$ sowie $C_6H_2Br_4$ sind leicht sublimirbar, farblose verfilzte Nadeln liefernd.

p-Dichlorhydrochinon $= C_6H_2^{1,4}(OH)_2^{2,5}Cl_2$, eine Verbindung, die sich von s-$C_6H_2Cl_4$ durch einen Ersatz von 2 (Cl) durch 2 (OH) ableiten lässt, ist in keiner Weise mit den eben besprochenen vergleichbar; schon die verschiedenartige Spaltbarkeit zeigt die starke Aenderung mit dem Eintritt von Hydroxyl für Halogen:

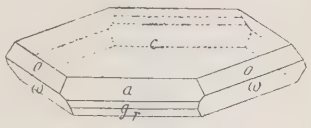
p-Dichlorhydrochinon.

Es schmilzt bei 169°—170° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 24° = 1,815.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}2738 : 1 : 1{,}1259$;
$\beta = 105°49{,}5'$.

Comb.: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $r = \{10\bar{1}\}$, $g = \{50\bar{3}\}$, $i = \{80\bar{7}\}$, $k = \{90\bar{7}\}$, $o = \{221\}$, $\omega = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 3).

Fig. 3.



1) Diese Zeitschr. **3**, 400.

Aus Aceton in farblosen bis weissen, schwach glasglänzenden Krystallen. In der immer stark vorherrschenden Zone [010] sind die Formen c, a, r stets, seltener mit y, vorhanden, während i und k nur je einmal beobachtet wurden. Wegen schlechter Endausbildung der Krystalle waren die Formen $o = \{221\}$ und $\omega = \{11\bar{1}\}$ nur an je einem Krystalle ziemlich genau bestimmbar.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$= *74^0\,10{,}5'$	11	—
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$*48\ 15$	5	—
$o : c = (221) : (001)$	$*61\ 43$	2	—
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$57\ 35$	2	$57^0\,34{,}5'$
$y : c = (50\bar{3}) : (00\bar{1})$	$66\ 56{,}5$	4	$67\ 7$
$y : a = (50\bar{3}) : (100)$	$40\ 6{,}5$	1	$38\ 42{,}5$
$i : c = (80\bar{7}) : (00\bar{1})$	$53\ 29$	1	$53\ 18$
$i : a = (80\bar{7}) : (100)$	$52\ 17$	1	$52\ 31{,}5$
$k : c = (90\bar{7}) : (00\bar{1})$	$56\ 57$	1	$57\ 44{,}5$
$k : a = (90\bar{7}) : (100)$	$48\ 49$	1	$48\ 5$
$o : a = (221) : (100)$	$(47$ ca.)	1	$49\ 16{,}5$
$o : o = (221) : (2\bar{2}1)$	—	—	$87\ 41$
$\omega : c = (\bar{1}11) : (001)$	$58\ 1$	2	$61\ 8{,}5$
$\omega : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00)$	$67\ 21{,}5$	1	$67\ 8$
$\omega : o = (\bar{1}11) : (221)$	—	—	$65\ 41$
$\omega : \omega = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	—	—	$87\ 6$

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ ziemlich vollkommen.

Axenebene normal zu $\{010\}$. Erste Bisectrix liegt in $\{010\}$ und ist zur Normalen auf $\{100\}$ wenig geneigt.

Sehr starke Dispersion der optischen Axen, $\varrho < v$.

$$2E = 91^0\,50' \text{ (für } Na).$$

Mittelstarke Doppelbrechung, positiv.

Folgende Versuche bestätigten überdies den Gegensatz beider Verbindungsarten dieser Gruppe:

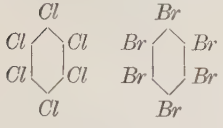
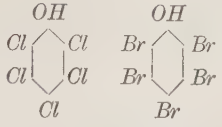
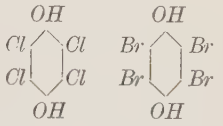
1) Mischkrystalle von $C_6H_2Cl_4$ und $C_6H_2Br_4$ waren aus der Lösung beider Substanzen in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht zu erhalten. Spec. Gew. bei $21{,}5^0 = 2{,}286$.

2) Ein Krystall von $C_6H_2Br_4$ wuchs in der Lösung von $C_6H_2Cl_4$ in Benzol in schönster Weise isomorph fort (Beobachtung u. d. M.).

3) Ein Krystall von $C_6H_2(OH)_2Cl_2$ zeigte in Lösungen der anderen Verbindungen kein solches Fortwachsen.

4) Eine zweite Modification von $C_6H_2(OH)_2Cl_2$ war aus dem Schmelzflusse der Verbindung nicht zu erhalten; demnach liegt hier auch keine isodimorphe Gruppe vor.

4. Von grosser Bedeutung für unsere Frage ist folgende Verbindungsreihe:

Hexachlorbenzol Hexabrombenzol	Pentachlorphenol Pentabromphenol	Tetrachlorhydrochinon Tetrabromhydrochinon
		

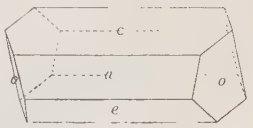
Hexachlorbenzol C_6Cl_6	Fels	Monoklin	2,0993 : 1 : 4,322;	$\beta = 116^0\,52'$
Hexabrombenzol C_6Br_6	-	-	2,0903 : 1 : 4,282;	$\beta = 116\ 28{,}5$
Pentachlorphenol $C_6Cl_5(OH)$	-	-	2,4689 : 1 : 3,2855;	$\beta = 116\ 1$
Pentabromphenol $C_6Br_5(OH)$	-	-	3,0214 : 1 : 3,3832;	$\beta = 102\ 32{,}5$
Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(\overset{1,4}{O}H)_2$	Fock[1]	-	3,009 : 1 : 2,584;	$\beta = 103\ 26$
Tetrabromhydrochinon $C_6Br_4(\overset{1,4}{O}H)_2$	Fels	-	3,0437 : 1 : 2,9659;	$\beta = 102\ 8$

Die beiden Phenole sind isodimorph, die Glieder der beiden anderen Untergruppen isomorph.

Hexachlorbenzol $= C_6Cl_6$. Schmelzpunkt 227°.
Spec. Gew. bei 23,5° = 2,044.

Die Krystalle, aus Schwefelkohlenstoff erhalten, sind stark glasglänzend, nach der b-Axe lang- und ziemlich dünnprismatisch.

Fig. 4.



Comb.: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $e = \{10\bar{2}\}$, $o = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 4).

An Krystallen, die neben solchen von $C_6Cl_4(\overset{1,4}{O}H)_2$ aus der gemeinsamen Lösung beider Verbindungen in Alkohol + Benzol erhalten wurden, waren ausserdem noch kleine Flächen der Formen $s = \{30\bar{7}\}$ und $u = \{702\}$ vorhanden.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$= *63^0\ 8'$	18	—
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$*67\ 54$	8	—
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$129\ 6{,}5$	2	$129^0\ 3{,}5'$
$o : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	$*89\ 4$	10	—
$o : e = (11\bar{1}) : (10\bar{2})$	$67\ 42$	9	$67\ 41{,}5$
$c : e = (00\bar{1}) : (10\bar{2})$	$59\ 55$	12	$59\ 53$

1) Diese Zeitschr. 7, 41.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : e = (100) : (10\bar{2}) =$	$56^0 59'$	12	$56^0 59'$
$c : z = (00\bar{1}) : (30\bar{7})$	52 51	1	52 44,5
$e : z = (10\bar{2}) : (30\bar{7})$	7 17	1	7 8,5
$c : u = (001) : (702)$	—	—	56 29
$a : u = (100) : (702)$	6 34	1	6 39

Spaltbarkeit nach {001} vollkommen, nach {10$\bar{2}$} und {11$\bar{1}$} unvollkommen.

Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix liegt in {010} und bildet im stumpfen Winkel β ca. 74^0 mit c. Axenwinkel klein.

Doppelbrechung stark.

Die Krystalle lassen sich in Folge einer Gleitfähigkeit nach {11$\bar{1}$} ausserordentlich stark krümmen.

Hexabrombenzol = C_6Br_6. Schmelzpunkt über 315^0.

Diese Verbindung ist, wie erwähnt, mit der vorhergehenden, dem Hexachlorbenzol, völlig isomorph.

Monoklin. $a : b : c = 2{,}0903 : 1 : 4{,}282$; $\beta = 116^0 28{,}5'$.

Gut ausgebildete Krystalle wurden aus Benzol bei sehr langsamer Abkühlung heisser Lösung erhalten. Farblos, stark glänzend und nach der b-Axe dünnprismatisch bis nadelig.

Comb.: $c = \{001\}$, $a = \{100\}$, $e = \{10\bar{2}\}$, $o = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 4). Ein Krystall zeigte auch die Form $v = \{109\}$.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	$*63^0 31{,}5'$	12	—
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	67 48	5	$67^0 50{,}5'$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	128 47,5	5	128 49
$o : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	88 46,5	8	88 50
$o : e = (11\bar{1}) : (10\bar{2})$	*67 34	6	—
$c : e = (00\bar{1}) : (10\bar{2})$	*59 21	6	—
$a : e = (100) : (10\bar{2})$	57 6	8	57 7,5
$a : v = (100) : (109)$	53 27	2	53 2,5

Spaltbarkeit nach {001} vollkommen, nach {11$\bar{1}$} und {10$\bar{2}$} unvollkommen.

Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix liegt in {010} und bildet im stumpfen Winkel β mit c ca. 37^0.

Doppelbrechung stark.

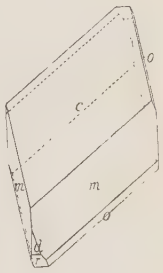
Auch hier ist eine Gleitfähigkeit nach {11$\bar{1}$} vorhanden.

Pentachlorphenol $= C_6Cl_5(OH)$. Schmelzpunkt 190°—191°.
Spec. Gew. bei 22° = 1,978.

Monoklin. Stabile Modification:

$$a : b : c = 2{,}4689 : 1 : 3{,}2855;$$
$$\beta = 116^0\,1'.$$

Fig. 5.



Krystalle aus Benzol (Fig. 5).

Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels waren dieselben sehr regelmässig ausgebildet und stark glänzend, mit den Formen $c = \{001\}$, $m = \{110\}$ und $r = \{10\bar{1}\}$, letztere klein. Schneller gebildet sind die Krystalle nach $c = \{001\}$ dünntafelig, diese Form combinirt mit $m = \{110\}$, $o = \{11\bar{1}\}$, $r = \{10\bar{1}\}$ und $d = \{20\bar{1}\}$.

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$r : c$	$= (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	$= *70^0\,48{,}5'$	20	—
$m : c$	$= (110) : (001)$	$*79\ 37$	22	—
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$*131\ 29$	9	—
$m : r$	$= (110) : (10\bar{1})$	$73\ 8$	1	$73^0\,10{,}5'$
$m : d$	$= (110) : (20\bar{1})$	$67\ 55$	1	$67\ 37$
$o : c$	$= (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	$83\ 36$	1	$82\ 33$
$o : r$	$= (11\bar{1}) : (10\bar{1})$	$67\ 31$	1	$66\ 47$
$o : o$	$= (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	—	—	$133\ 34$
$o : d$	$= (11\bar{1}) : (20\bar{1})$	$68\ 48{,}5$	1	$68\ 45{,}5$
$r : d$	$= (10\bar{1}) : (20\bar{1})$	$23\ 9$	5	$23\ 11{,}5$

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ vollkommen, nach $\{20\bar{1}\}$ und $\{10\bar{1}\}$ unvollkommen.

Axenebene normal zu $\{010\}$; erste Bisectrix liegt in $\{010\}$ und bildet im spitzen Winkel β ca. 3° mit c.

Starke Dispersion der optischen Axen, $\varrho < v$.

$$2E = 64^0\ 0' \text{ ca. } (Li)$$
$$= 65\ 23{,}5 \quad (Na)$$
$$= 67\ 0 \text{ ca. } (Tl).$$

Doppelbrechung stark, positiv.

Die labile Modification dieser Verbindung ist isomorph mit der stabilen Modification von Pentabromphenol (über Umwandlung s. weiter unten).

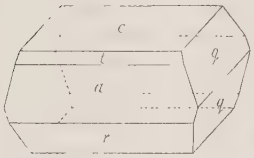
Pentabromphenol $= C_6Br_5(OH)$. Schmelzpunkt 223°—224°.
Stabile Modification.

Monoklin. $a : b : c = 3{,}0214 : 1 : 3{,}3832;$
$\beta = 102^0\,32{,}5'.$

Aus Benzol in, nach der b-Axe kurzprismatischen, an den Enden

meist schlecht ausgebildeten Krystallen. Comb.: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $r = \{10\bar{1}\}$, $t = \{201\}$ und $q = \{011\}$ (Fig. 6).

Fig. 6.



	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$c : r = (001) : (10\bar{1}) =$	*55° 18′	15	—
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	*47 14,5	7	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	*146 18	4	—
$q : c = (011) : (001)$	73 17,5	10	73° 9′
$q : r = (011) : (\bar{1}01)$	80 41	6	80 30
$a : c = (100) : (001)$	77 30,5	5	77 27,5
$t : a = (201) : (100)$	21 43	2	21 40,5
$t : c = (201) : (001)$	55 20	2	55 47
$t : r = (201) : (10\bar{1})$	68 58	3	68 55

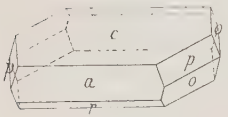
Spaltbarkeit nach $\{001\}$ ziemlich vollkommen, nach $\{10\bar{1}\}$ unvollkommen. Axenebene normal zu $\{010\}$; zweite Bisectrix bildet im stumpfen Winkel β 30° mit c. Der stumpfe Axenwinkel liess sich auch in Bromnaphtalin nicht messen. Doppelbrechung stark.

Pentachlorphenol und Pentabromphenol sind, wie erwähnt, isodimorph; die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification der Chlorverbindung entspricht der labilen Modification von Pentabromphenol, und umgekehrt. Die Krystalle sind in dem einen Falle dünntafelig nach $\{001\}$, in dem anderen dünnprismatisch bis nadelig.

Schmilzt man $C_6Br_5(OH)$ zwischen Objectträger und Deckglas, so entsteht beim Erstarren des Schmelzflusses zuerst die labile, blätterige Modification, die sich bei weiterer Abkühlung plötzlich in die stabile, nadelige Modification umwandelt. Bringt man kurz vor dem Auskrystallisiren einen Krystall von $C_6Cl_5(OH)$ auf das heisse Objectglas, so wird der Krystall infolge Ueberganges in den labilen Zustand trübe und bewirkt in Berührung mit dem Schmelzflusse von Pentabromphenol sofort das Entstehen der stabilen Modification dieser Verbindung, ohne dass zuerst die labile auftrate.

Tetrabromhydrochinon $= C_6Br_4\overset{1,4}{(OH)_2}$. Schmelzpunkt 243°—244°. Spec. Gew. bei 21° = 3,023.

Fig. 7.



Monoklin. $a : b : c = 3{,}0437 : 1 : 2{,}9659$;
$\beta = 102° 8′$.

Aus Alkohol + Aether in röthlichbraunen, nach $\{001\}$ tafeligen Krystallen der Combination: $c = \{001\}$, $a = \{100\}$, $p = \{111\}$, $o = \{11\bar{1}\}$, $r = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 7).

$r = \{10\bar{1}\}$ war nur an solchen Krystallen vorhanden, die neben Hexabrombenzol-Krystallen sich aus der gemeinsamen Lösung beider Verbindungen in Toluol ausschieden.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$p : c = (111) : (001) =$	*68° 27,5′	20	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}1)$	*124 10,5	6	—
$p : o = (111) : (11\bar{1})$	*36 8,5	6	—
$p : o = (111) : (\bar{1}11)$	34 57	3	35° 11,5′
$p : a = (111) : (100)$	69 13,5	5	68 50
$c : a = (001) : (100)$	77 56	16	77 52
$o : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	75 33	2	75 24
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	—	—	75 58,5
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	133 33	1	133 39,5
$r : c = (10\bar{1}) : (00\bar{1})$	50 7	3	50 9
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	52 24	3	51 59

Spaltbarkeit nach {001} vollkommen.

Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix liegt in {010} und bildet im stumpfen Winkel β 45° mit c.

Aetzfiguren auf {100} waren monosymmetrisch. Die Krystalle sind, ebenso wie die von Tetrachlorhydrochinon, durch einen starken Pleochroïsmus ausgezeichnet, der aber von einem nicht ganz gleichmässig vertheilten Farbstoffe herrührt. Auf {100} bei Schwingungen parallel b tief rothbraune, parallel c gelbgrüne Färbung.

Die Beziehungen, in der die Verbindungen dieser Gruppe zu einander stehen, sind leicht aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in der die Winkelwerthe aller mit einander vergleichbaren Formen aufgenommen sind (die berechneten Werthe für die nicht beobachteten Flächen in Klammern).

(Siehe die Tabelle auf S. 372.)

In der ganzen Reihe sind die Winkel $o : o$, die optischen Eigenschaften und die Spaltbarkeit auffallend ähnlich. In Bezug auf letztere ist von Wichtigkeit, dass alle Verbindungen, die sich vom Hydrochinon durch Ersatz der Wasserstoffe des Benzolkernes durch Halogen ableiten, eine einzige, und zwar vollkommene Spaltbarkeit, nämlich nach {001} zeigen, gelegen in der auch hier stark, aber flächenarm entwickelten Zone [010]. Sind dagegen ein oder beide Hydroxyle des Hydrochinons auch noch durch Halogen ersetzt, so ist eine solche Regelmässigkeit nicht mehr vorhanden.

Die Endglieder der Gruppe, C_6Cl_6 bezw. C_6Br_6 einerseits und die zwei Hydrochinonderivate andererseits, zeigen keine weiteren Beziehungen zu einander. $C_6Cl_5(OH)$ (stabil) neigt mehr jenen beiden Verbindungen, und $C_6Br_5(OH)$ (stabil) in Bezug auf β und die Form {10$\bar{1}$} mehr den Hydrochinonen zu (s. dagegen die Versuche über Mischkrystalle).

Jedenfalls können die Beziehungen in dieser Gruppe schon durch die Grösse des Moleküls erklärt werden.

Folgende Versuche bestätigen dies:

Uebersichtstabelle der vierten Gruppe.

	C_6Cl_6	C_6Br_6	$C_6Cl_5(OH)$ (stabil)	$C_6Br_5(OH)$ (stabil)	$C_6Cl_4(OH)_2$	$C_6Br_4(OH)_2$
Schmelzpunkt	227°	über 315°	190°—191°	223°—224°	228°	243°—244°
$a:b:c =$	2,0993 : 1 : 4,322	2,0903 : 1 : 4,282	2,4689 : 1 : 3,2855	3,0214 : 1 : 3,3832	3,009 : 1 : 2,584	3,0437 : 1 : 2,9659
$c:a =$	2,059	2,0485	1,3308	1,1197	0,8576	0,97445
$\beta =$	116°52′	116°28,5′	116° 1′	102°32,5′	103°26′	102° 8′
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) =$	129 3,5	128 49	133 34	(136 8)	130 34	133 39,5
$o:c = (11\bar{1}):(00\bar{1}) =$	89 4	88 50	82 33	(77 43,5)	73 11	75 24
$o:a = (11\bar{1}):(100) =$	67 54	67 50,5	(73 52,5)	(75 18,5)	76 55	75 58,5
$r:c = (10\bar{1}):(00\bar{1}) =$	—	—	70 48,5	55 18	—	50 9
$r:a = (10\bar{1}):(100) =$	—	—	45 12,5	47 14,5	—	51 59
$t:c = (201):(001) =$	—	—	—	55 47	—	—
$u:c = (702):(001) =$	56 29	—	—	—	—	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	—	—	146 18	—	—
Endformen:	$\{\bar{1}11\}$	$\{\bar{1}11\}$	$\{\bar{1}11\}$, $\{110\}$	$\{011\}$	$\{\bar{1}11\}$, $\{111\}$	$\{\bar{1}11\}$, $\{111\}$
Spaltbark. vollk.	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$
Spaltbark. unvollk.	$\{10\bar{2}\}$, $\{11\bar{1}\}$	$\{11\bar{1}\}$, $\{10\bar{2}\}$	$\{20\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}\}$	$\{10\bar{1}\}$	—	—
Axenebene	normal zu $\{010\}$	normal zu $\{010\}$	normal zu $\{010\}$	normal zu $\{010\}$	normal zu $\{010\}$	normal zu $\{010\}$
Zweite Bisectrix in	$\{010\}$, im stumpfen Winkel β 74° mit c bildend	$\{010\}$, im stumpfen Winkel β 37° mit c bildend	$= b$	$\{010\}$, im stumpfen Winkel β 30° mit c bildend	$\{010\}$, zur Normalen auf $\{001\}$ wenig geneigt	$\{010\}$, im stumpfen Winkel β 45° mit c bildend

1) Ein Krystall von C_6Br_6 wächst in einer Lösung von C_6Cl_6 in Benzol in ausgezeichneter Weise isomorph fort.

2) Ein Krystall von $C_6Cl_5(OH)$ wächst in der Lösung von C_6Cl_6 in Benzol nicht weiter; die sich abscheidenden Hexachlorbenzolkrystalle lagern sich ganz unregelmässig an den vorhandenen Krystall von $C_6Cl_5(OH)$ an.

3) Ein Krystall von $C_6Br_5(OH)$ dagegen wächst in der gleichen Lösung in Bezug auf die Zone [010] parallel fort, und zwar nur an den Enden der b-Axe. Die neu entstehenden Endflächen sind nicht parallel denen von $\{011\}$ beim $C_6Br_5(OH)$, sondern entsprechen der Lage der Form $\{11\bar{1}\}$. Dieser Fall scheint eine regelmässige Verwachsung zweier verschiedener Substanzen, nicht eine isomorphe Fortwachsung zu sein, denn die gemischte Lösung gab keine Mischkrystalle.

4) Aus der gemeinsamen Lösung von C_6Br_6 und $C_6Br_4(OH)_2$ in Toluol wurden nebeneinander Krystalle der Einzelverbindungen erhalten, beide für sich rein, was krystallographisch, optisch und mittelst des Schmelzpunktes nachgewiesen wurde.

5) Aus der Lösung von $C_6Cl_6 + C_6Cl_4(OH)_2$ (1 : 1) in Alkohol + Benzol konnten nur von C_6Cl_6 messbare Krystalle erhalten werden, auch wieder solche der reinen Verbindung.

6) Die Lösung von $C_6Cl_5(OH) + C_6Cl_4(OH)_2$ (1 : 1) in Alkoholäther verhielt sich wie die eines Gemenges und lieferte keine deutlichen Krystalle.

7) Ein Krystall von $C_6Br_5(OH)$ in einer Lösung von $C_6Br_4(OH)_2$ in Alkohol wächst nicht weiter.

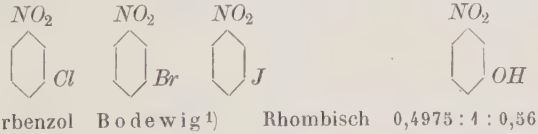
8) Mischkrystalle von $C_6Cl_4(OH)_2$ und $C_6Br_4(OH)_2$ sind aus Alkohol leicht zu erhalten; ebenso lässt sich das Fortwachsen eines $C_6Cl_4(OH)_2$-Krystalles in der Lösung von $C_6Br_4(OH)_2$ in Alkohol gut beobachten.

Nitrosubstitutionsproducte des Benzols und Phenols.

A. Mononitroverbindungen.

5. Von Interesse ist hier folgende Gruppe:

m-Nitrochlor- (resp. -brom-, -jod-) benzol m-Nitrophenol



m-Nitrochlorbenzol	Bodewig[1]	Rhombisch	0,4975 : 1 : 0,5608
m-Nitrobrombenzol	- [2]	-	0,4957 : 1 : 0,5549
m-Nitrojodbenzol	Panebianco[3]	Monoklin	2,2961 : 1 : 1,1297; $\beta = 104^0\,38'$
m-Nitrophenol	Fels	Hexagonal.	

1) Diese Zeitschr. **1**, 587; s. auch Pogg. Ann. **158**, 244.
2) Diese Zeitschr. **1**, 587.
3) Diese Zeitschr. **4**, 395.

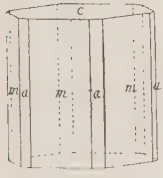
m-Nitrochlorbenzol wurde von Lehmann[1]) als dimorph erkannt; die labile Modification entspricht wahrscheinlich der stabilen der Jodverbindung. Diese ist deshalb interessant, weil sie durch Zwillingsbildung nach {100} immer die rhombische Symmetrie nachahmt und in Bezug auf Spaltbarkeit und Prismenwinkel den rhombischen Modificationen des Chlor- und Bromnitrobenzols sehr nahe steht.

	Chlor-	Brom-	Jod-
$(110):(\bar{1}10)$ =	52° 54′	52° 44′	48° 28′

Dieser Aehnlichkeit der Molekularstructuren der Halogenverbindungen steht die starke Abweichung beim m-Nitrophenol gegenüber; indessen muss bemerkt werden, dass die Krystalle von Nitrochlor- und Nitrobrombenzol pseudohexagonal sind, da in der Zone [100] der auf S. 373 angenommenen Stellung die Winkel nahe 60° betragen.

m-Nitrophenol = $C_6H_4.\overset{1}{N}O_2.\overset{3}{O}H$. Hexagonal. Schmelzpunkt 93°. Spec. Gew. bei 19° = 1,827.

Fig. 8.



Leider zeigten die kleinen, bräunlichgelben Krystalle aus Benzol nur die Formen $m = \{10\bar{1}0\}$, $a = \{11\bar{2}0\}$, $c = \{0001\}$ (Fig. 8), so dass eine Bestimmung des Axenverhältnisses unmöglich war.

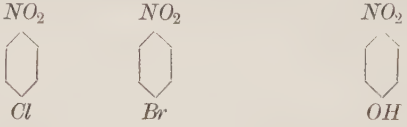
Spaltbarkeit nach {0001} sehr unvollkommen.

Mittlere Doppelbrechung, negativ.

Aus dem Schmelzflusse war keine etwaige zweite Modification der Verbindung zu erhalten.

6. Weiter sind zu vergleichen:

p-Chlor- bezw. Bromnitrobenzol und p-Nitrophenol



p-Nitrochlorbenzol	Fels	Monoklin	1,9577 : 1 : 1,1203;	$\beta = 97°14'$
p-Nitrobrombenzol	-	-	1,9336 : 1 : ?	$\beta = 97\ 57$
p-Nitrophenol	Kokscharow / Lehmann[2])			
	Labile Modification	Monoklin	0,6796 : 1 : 0,3445;	$\beta = 100°54'$
	Stabile	-	0,6625 : 1 : 0,6849;	$\beta = 103\ 22{,}5$

1) Diese Zeitschr. **1**, 127.

2) Diese Zeitschr. **1**, 45 f. und **1**, 127.

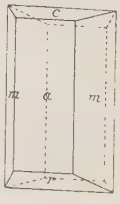
p-Nitrochlorbenzol = $C_6H_4.\overset{1}{NO_2}.\overset{4}{Cl}$.

Schmelzpunkt 83°—84°. Spec. Gew. bei 18° = 1,520.

Jungfleisch[1]) erhielt die Verbindung in rhombischen Prismen mit dem Winkel von ca. 125,5°, aber ohne Endflächen.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}9577 : 1 : 1{,}1203$;
$\beta = 97°\,11'$.

Fig. 9.



Farblose, nach der c-Axe prismatische Krystalle der Combination: $a = \{100\}$, $m = \{110\}$, $c = \{001\}$, $r = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 9). Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigten als Endflächen gewöhnlich nur $\{10\bar{1}\}$, während solche aus Aether, Aceton oder Benzol auffallend die Form $\{001\}$ bevorzugten.

Da die Krystalle an der Luft ziemlich schnell trübe werden, so liefern sie immer nur schlechte Reflexe.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	= *65°43′	8	—
$a : m = (100) : (110)$	*62 45,5	18	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	54 21	11	54°29′
$c : a = (001) : (100)$	83 8	5	82 49
$c : m = (001) : (110)$	*86 43	5	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	79 11,5	8	79 9

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ und $\{110\}$ sehr unvollkommen.

Axenebene $\{010\}$; zweite Bisectrix im stumpfen Winkel β.

Auf (110) bildet eine Auslöschungsrichtung mit der vorderen Prismenkante 16,5°, nach oben hin convergirend.

p-Nitrobrombenzol = $C_6H_4\overset{1}{NO_2}\overset{4}{Br}$. Schmelzpunkt 126°—127°.
Spec. Gew. bei 22° = 1,934.

Fig. 10.

Diese Verbindung ist mit der vorigen isomorph, nur ist das hier immer auftretende Prisma das mit der halben a-Axenlänge.

Die Krystalle aus Aether + Aceton waren farblos bis schwach gelblich, nach der c-Axe prismatisch, nur $n = \{210\}$ und $c = \{001\}$ (Fig. 10) zeigend.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}9336 : 1 : ?$;
$\beta = 97°\,57'$.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:	Chlorverbindung. Berechnet:
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	= *87°31,5′	4	—	(88°20′)
$n : c = (210) : (001)$	*84 16	4	—	(84 51)
$a : c = (100) : (001)$	—	—	(82°3′)	82 49

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 432.

Spaltbarkeit nach {001} unvollkommen.

Auf den Prismenflächen bildet eine Auslöschungsrichtung mit der verticalen Kante 22°.

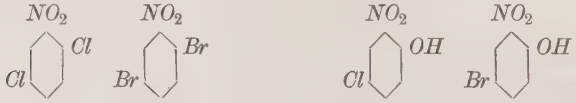
Ein Krystall von Nitrobrombenzol wächst in der alkoholischen Lösung der Chlorverbindung isomorph fort, zudem ordnen sich die, in der Nähe des vorhandenen Krystalles aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle parallel an.

Die beiden monoklinen Modificationen von p-Nitrophenol zeigen in Bezug auf Prismenwinkel, Spaltbarkeit und durch das Auftreten von Pyramiden eine sehr grosse Verschiedenheit den Halogenverbindungen gegenüber.

Aus einer Lösung von p-Nitrochlorbenzol (Schmelzp. 83°) und p-Nitrophenol (Schmelzp. 114°) (Verh. 1 : 1) in Alkoholäther wurden in der Kälte Krystalle vom Schmelzp. 88°—89° erhalten, die farblos waren, sich schnell trübten und nach den Messungen unzweifelhaft solche der reinen ersteren Verbindung waren. Das Nitrophenol war noch in der, über den Krystallen stehenden, grünlichen bis bräunlichgelben Lösung enthalten.

7. Es folgt die Gruppe:

Nitro-p-dichlorbenzol } und { Nitro-p-chlorphenol
- -p-dibrom - } und { - -p-brom -



Nitro-p-dichlorbenzol	Bodewig[1]	Triklin	0,8763 : 1 : ?; $\alpha = 73^0\,1'$, $\beta = 112^0\,58'$, $\gamma = 109^0\,52'$
Nitro-p-dibrombenzol	Fels	-	1,1743 : 1 : 0,5364; $\alpha = 62^0\,20'$, $\beta = 123^0\,35'$, $\gamma = 121^0\,8{,}5'$
Nitro-p-chlorphenol	Bodewig[2]	Monoklin	2,8551 : 1 : 1,5370; $\beta = 112^0\,46'$
Nitro-p-bromphenol	Arzruni[3]	-	2,9410 : 1 : 1,6249; $\beta = 115\ 58$

Die beiden ersten Verbindungen stimmen in Bezug auf Krystallhabitus, Spaltbarkeit und optische Eigenschaften sehr nahe überein, in den Winkeln dagegen zeigen sie Abweichungen von einander bis zu 11°.

Die entsprechenden Phenole zeigen zu ihnen keine Beziehung; Krystallsystem, Winkel und Spaltbarkeit sind völlig anders. Nur bei Nitro-p-bromphenol wurde eine sehr unvollkommene Spaltbarkeit, nach {10$\bar{1}$}, beobachtet, während Nitro-p-dichlorbenzol und Nitro-p-dibrombenzol eine vollkommene Spaltbarkeit nach {001} zeigen.

Hier die Messungen am

1) Diese Zeitschr. **1**, 589.
2) Diese Zeitschr. **3**, 395.
3) Diese Zeitschr. **1**, 436.

Nitro-p-dibrombenzol = $C_6H_3\overset{1}{N}O_2\overset{2,4}{B}r_2$. Schmelzpunkt 82°—82,5°.

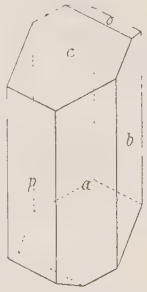
Triklin. $a : b : c = 1{,}1743 : 1 : 0{,}5364$.

$A = 75°\,34'$ $\quad \alpha = 62°\,20'$

$B = 114\ 23{,}5$ $\quad \beta = 123\ 35$

$C = 110\ 39{,}5$ $\quad \gamma = 121\ 8{,}5$

Fig. 11.



Comb.: $b = \{010\}$, $a = \{100\}$, $p = \{1\bar{1}0\}$, $c = \{001\}$, $o = \{\bar{1}11\}$ (Fig. 11). Vereinzelt noch $v = \{\bar{5}52\}$ und $t = \{\bar{1}\bar{5}.15.4\}$.

Aus Aceton in schwach gelblichen, spröden Krystallen, die meist nach {010}, selten nach {100} tafelig sind, während {1$\bar{1}$0} immer nur klein auftritt. Die kleinen Endflächen, häufig nur {001} und {$\bar{1}$11} entwickelt, liegen sämmtlich in der Zone [1$\bar{1}$0 : 001].

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : b =$	(100) : (010)	*69°20,5′	11	—
$a : p =$	(100) : (1$\bar{1}$0)	*43 54,5	7	—
$c : b =$	(001) : (010)	*104 29	6	—
$c : p =$	(001) : (1$\bar{1}$0)	*53 47	8	—
$c : o =$	(001) : ($\bar{1}$11)	*35 40,5	3	—
$c : a =$	(001) : (100)	65 10	3	65°36,5′
$p : b =$	(1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0)	66 51	8	66 45
$o : p =$	($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	—	—	90 32,5
$o : b =$	($\bar{1}$11) : (010)	88 45	1	89 5,5
$o : a =$	($\bar{1}$11) : (100)	—	—	88 46
$v : o =$	($\bar{5}$52) : ($\bar{1}$11)	36 44	2	36 5,5
$v : c =$	($\bar{5}$52) : (001)	107 28	1	108 14
$t : p =$	($\bar{1}\bar{5}$.15.4) : (1$\bar{1}$0)	43 18	1	43 16

Spaltbarkeit nach {001} ziemlich vollkommen, nach {010} und {100} unvollkommen.

Die Auslöschungsrichtungen sind auf den Hauptflächen folgende:

1) Auf (0$\bar{1}$0). Die eine bildet mit der Kante (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) 32,5°, nach oben hin convergirend; die zweite, dazu senkrechte, geht der Kante (0$\bar{1}$0) : (001) fast parallel.

2) Auf (001). Die eine, der Kante (001) : (0$\bar{1}$0) fast parallele Auslöschungsrichtung stellt zugleich die Trace der Axenebene auf (001) dar; die zweite schliesst mit der Kante (001) : (1$\bar{1}$0) 24° ein, nach vorn hin divergirend.

Erste Bisectrix nahe normal auf {001}, durch das beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar sind.

Doppelbrechung sehr stark.

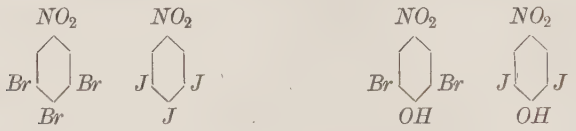
Bemerkt mag noch werden, dass sich bei dieser Verbindung in folgenden Winkeln eine grössere Annäherung an das monokline System, gegenüber dem Nitro-p-dichlorbenzol, zeigt:

$$(010):(100) = 69^0\,20{,}5'\ (Br) \qquad 75^0\ 9'\ (Cl)$$
$$(0\bar{1}0):(1\bar{1}0) \quad 66\ 45\ (Br) \qquad 58\ 43\ (Cl)$$

Die beiden Formen {100} und {1$\bar{1}$0} vereinigen sich also mehr zu einer prismatischen.

8. Einen gleich starken Gegensatz zwischen den Halogen- und Hydroxylverbindungen haben wir auch in der folgenden Gruppe:

Nitro-v-tribrombenzol, -v-trijod - } und { p-Nitro-oo-dibromphenol, - -oo-dijod -



Nitro-v-tribrombenzol La Valle[1]) Triklin $a:b:c = 1{,}0055:1:0{,}4823$;
$\alpha = 98^0\,30{,}5'$, $\beta = 95^0\,4{,}5'$, $\gamma = 113^0\,33'$

Nitro-v-trijodbenzol Sansoni[2]) Monoklin $a:b:c = 1{,}1084:1:1{,}1389$;
$\beta = 118^0\,42{,}5'$

p-Nitro-oo-dibromphenol Arzruni[3]) Triklin $a:b:c = 0{,}6114:1:1{,}8241$;
$\alpha = 82^0\,36{,}5'$, $\beta = 90^0\,45'$, $\gamma = 89^0\,21{,}5'$

p-Nitro-oo-dijodphenol Arzruni[4]) Triklin $a:b:c = 0{,}6155:1:1{,}6825$;
$\alpha = 86^0\,43'$, $\beta = 90^0\,29'$, $\gamma = 92^0\,47'$.

Die beiden isomorphen Phenole zeigen keine Aehnlichkeit mit den beiden ersten Verbindungen, die wahrscheinlich ihrerseits im Verhältnisse der Isodimorphie stehen.

Es genügt darauf hinzuweisen, dass p-Nitrodibrom- bezw. -dijodphenol einen ausgesprochen pyramidalen Krystallhabitus und eine sehr vollkommene Spaltbarkeit zeigen, während die Krystalle von Nitrotribrombenzol immer stark prismatisch sind und nur sehr unvollkommen spalten.

Anschliessend einige neue Beobachtungen am

p-Nitro-oo-dibromphenol $= C_6H_2\overset{1}{N}O_2\overset{3,5}{Br_2}(\overset{4}{O}H)$. Schmelzpunkt 141°.
Spec. Gew. bei $22{,}5^0 = 2{,}410$.

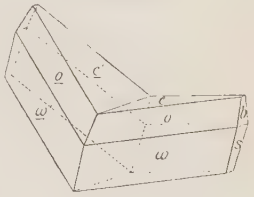
Die von mir aus Aceton erhaltenen, hellgelben, zum Theil sehr grossen Krystalle waren meist dicktafelig nach der Basis, diese combinirt mit den vier primären Tetartopyramiden.

Häufig waren es einfache oder Wiederholungszwillinge nach {001}, die

1) Diese Zeitschr. **4**, 388.
2) Diese Zeitschr. **20**, 595.
3) Pogg. Ann. **152**, 286 ff.
4) Poggendorff's Ann. **152**, 289 f.

dann ebensoviele vollkommene Spaltflächen $s = \{0\bar{2}1\}$ mit ein- und ausspringenden Winkeln liefern, als Individuen vorhanden sind. An einem solchen Zwillinge fand sich als neue Form $t = \{\bar{5}54\}$.

Fig. 12.



Weniger häufig waren schöne Zwillinge nach $\{0\bar{2}1\}$, deren Combination: $c = \{001\}$, $o = \{111\}$, $p = \{1\bar{1}1\}$, $\omega = \{11\bar{1}\}$, $\pi = \{1\bar{1}\bar{1}\}$, $b = \{010\}$ und $s = \{0\bar{2}1\}$ (Fig. 12).

Triklin.

$a : b : c = 0{,}6114 : 1 : 1{,}8241$. Arzruni.

$A = 82^\circ 36{,}5'$	$\alpha = 82^\circ 36{,}5'$	Arzruni.
$B = 90\ 20$	$\beta = 90\ 45$	
$C = 89\ 15$	$\gamma = 89\ 21{,}5$	

	Beobachtet. Arzruni:	Fels:	Kanten:	Berechnet:
$c : o = (001) : (111) =$	*77° 7,5′	77° 14,5′	4	—
$c : p = (001) : (1\bar{1}1)$	*70 9	70 14	4	—
$c : \pi = (001) : (\bar{1}11)$	*77 59	77 47	1	—
$o : \omega = (111) : (11\bar{1})$	*32 17	32 3	1	—
$o : \pi = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	*67 9	66 48	1	—
$c : \omega = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	70 42	70 50	1	70° 39,5′
$c : s = (001) : (0\bar{2}1)$	68 9	67 45,5	12	67 54
$c : \underline{c} = (001) : (\underline{00\bar{1}})_s$ $s : \underline{s} = (0\bar{2}1) : (\underline{02\bar{1}})_c$	—	44 21	4	44 12
$c : b = (001) : (0\bar{1}0)$	—	97 18	1	97 23,5
$s : b = (0\bar{2}1) : (0\bar{1}0)$	—	14 49	1	14 42,5
$c : \underline{b} = (001) : (\underline{0\bar{1}0})_s$	—	52 59	1	53 11,5
$o : \underline{\omega} = (111) : (\underline{\bar{1}\bar{1}1})_c$	—	25 26	2	25 45
$p : \underline{p} = (1\bar{1}1) : (\underline{\bar{1}1\bar{1}})_c$	—	39 32,5	2	39 42
$c : t = (001) : (\bar{5}54)$	—	81 27,5	1	81 21
$p : t = (\bar{1}1\bar{1}) : (\bar{5}54)$	—	28 9,5	1	28 30
$p : \underline{t} = (1\bar{1}1) : (\underline{\bar{5}54})_c$	—	11 16,5	1	11 12

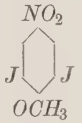
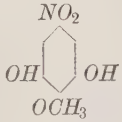
NB. $(\ ) : (_)_s$ bedeutet den Winkel, wenn $s = \{0\bar{2}1\}$ Zwillingsebene ist, analog die Bezeichnung für die Zwillingsbildung nach $c = \{001\}$.

Neben der sehr vollkommenen Spaltbarkeit nach $\{0\bar{2}1\}$ konnte eine zweite vollkommene Spaltbarkeit, nach $\{001\}$, beobachtet werden, welch' letztere mit einer Gleitfähigkeit der Krystalle nach dieser Fläche zusammenhängt.

Die interessanten optischen Eigenschaften der Krystalle dieser Verbindung sind schon von Arzruni genau bestimmt worden.

9. Den Schluss der Mononitroverbindungen bilde folgende kleine Gruppe, die sich eng an die vorige anschliesst.

Dijod-p-nitranisol und Nitropyrogallolmethylester[1]).

Vertauscht man bei der ersten Verbindung in der von Sansoni ursprünglich angenommenen Krystallstellung die a- und c-Axen mit einander, so lässt sich eine gewisse Beziehung zum Pyrogallolester erkennen.

I. Dijod-p-nitranisol Sansoni[2]) Monoklin $a : b : c = 1{,}0281 : 1 : 0{,}9344$; $\beta = 98^0\,1{,}5'$

II. Nitropyrogallolmethylester - [3]) - $a : b : c = 0{,}7463 : 1 : 0{,}5066$; $\beta = 98^0\,57'$.

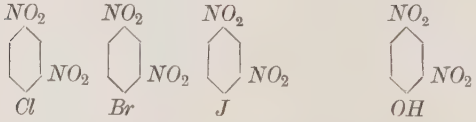
		I.		II.
Verh. der Axen	$a =$	$\frac{4}{3}$	:	1
- - -	$c =$	ca. 2	:	1
	$\beta' =$	$81^0\,58{,}5'$		$81^0\ 3'$
$(011) : (001)$	$=$	$42\ 47'$	$(021) : (001)$	$= 45\ 2'$
$: (110)$		$56\ 12$	$: (110)$	$59\ 27{,}5$
$: (\bar{1}10)$		$65\ 38$	$: (\bar{1}10)$	$70\ 39$
Spaltbark. vollk.:		{001}		{001}

Eine Isomorphie ist aber zwischen beiden Verbindungen nicht vorhanden.

B. Dinitroverbindungen.

10. Eine interessante Beziehung bietet folgende Gruppe dar:

Dinitrochlorbenzol
- brom - } und Dinitrophenol
- jod -



Dinitrochlorbenzol Bodewig[4])

Stabile Modification	Rhombisch		0,8086 : 1 : 0,7128
Labile -	-	sphen.-hem.	0,8346 : 1 : 0,3866

Dinitrobrombenzol

Keith[5])	Stabile Modific.	Rhombisch	0,7919 : 1 : 0,7002
Lehmann[6])	Labile -	Triklin (?).	

1) Die Stellung der CH_3-Gruppe im Molekül ist nicht ganz sicher.
2) Diese Zeitschr. **20**, 611. 3) Diese Zeitschr. **18**, 107.
4) Diese Zeitschr. **1**, 590 f. 5) Diese Zeitschr. **19**, 294.
6) Diese Zeitschr. **6**, 55.

Dinitrojodbenzol La Valle[1]) Triklin $1{,}6346 : 1 : 0{,}9397$
$\alpha = 88^0\,3{,}5'$, $\beta = 109^0\,31{,}5'$, $\gamma = 92^0\,29{,}5'$

Dinitrophenol Fels Rhombisch $0{,}4487 : 1 : 0{,}5278$.

Letztere Verbindung wurde schon von Laurent[2]) gemessen, dessen Angaben aber starke Fehler aufweisen. Ausserdem fehlt bei ihm jede optische Bestimmung.

Dinitrophenol $= C_6H_3(\overset{1,3}{NO_2})_2(\overset{4}{OH})$. Schmelzpunkt 114^0—115^0.
Spec. Gew. bei $24^0 = 1{,}683$.

Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}4487 : 1 : 0{,}5278.$$

Fig. 13.

Aus Aceton in gelblich bis grünlich gefärbten, spröden Krystallen, die nach der c-Axe kurzprismatisch sind.

Comb.: $b = \{010\}$, $q = \{011\}$, $m = \{110\}$, $s = \{230\}$ und $t = \{032\}$ (Fig. 13). Die Formen s und t treten selten auf.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$m : b = (110) : (010)$	*65° 50′	17	—
$q : b = (011) : (010)$	*62 10,5	12	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	55 18,5	7	55° 39′
$q : m = (011) : (110)$	78 51	4	78 59
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	48 13	8	48 20
$s : b = (230) : (010)$	56 5	2	56 3,5
$s : s = (230) : (2\bar{3}0)$	—	—	67 53
$s : t = (230) : (032)$	—	—	69 43,5
$t : t = (032) : (0\bar{3}2)$	—	—	76 44
$t : b = (032) : (010)$	51 46,5	2	51 38
$t : m = (032) : (110)$	—	—	75 16,5

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ sehr unvollkommen. Axenebene $\{100\}$, zweite Bisectrix $= b$.

Doppelbrechung und Dispersion der optischen Axen mittelstark.

Vertauscht man die a- und c-Axen mit einander und nimmt man die Formen $\{230\}$ und $\{032\}$ in der neuen Stellung als $\{011\}$ bezw. $\{110\}$ an, so ergiebt sich in dieser Gruppe folgende Beziehung:

	Dinitrochlorbenzol stabile Mod.:	Dinitrobrombenzol stabile Mod.:	Dinitrophenol:
$a : b : c =$	0,8086 : 1 : 0,7128	0,7919 : 1 : 0,7002	0,7916 : 1 : 0,6730
$(011) : (0\bar{1}1) =$	70° 58′	70° 0′	67° 53′
$(110) : (1\bar{1}0)$	77 55	76 45	76 44
$(110) : (011)$	68 36	69 8,5	69 43,5

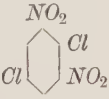
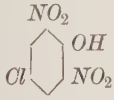
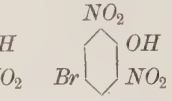
1) Diese Zeitschr. **4**, 390. 2) Rammelsberg, kryst.-phys. Chemie **2**, 285.

Trotzdem besteht wahrscheinlich keine Isomorphie zwischen den beiden ersten Verbindungen einerseits und dem Dinitrophenol andererseits, da die hier selten und untergeordnet auftretenden Formen bei den Halogenverbindungen Hauptformen sind, der Krystallhabitus in beiden Fällen ganz verschieden ist, und die pyramidalen Formen sowie {001} der ersten beiden Verbindungen beim Dinitrophenol nicht auftreten.

Zum triklin krystallisirenden Dinitrojodbenzol zeigt das Phenol keine erkennbare Beziehung.

11. Eine zweite Gruppe bilden:

oo-Dinitro-p-dichlorbenzol und { oo-Dinitro-p-chlorphenol / - -p-brom -

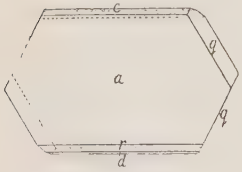




oo-Dinitro-p-dichlorbenzol	Bodewig[1]	Monoklin	$a : b : c = 0{,}5048 : 1 : 0{,}3874$; $\beta = 105^0\,28'$
oo-Dinitro-p-chlorphenol	- [2]	-	$a : b : c = 2{,}4534 : 1 : 1{,}7170$; $\beta = 112^0\,50'$
oo-Dinitro-p-bromphenol	Arzruni[3]	-	$a : b : c = 2{,}7947 : 1 : 1{,}7783$; $\beta = 112^0\,7'$.

Dinitrochlorphenol $= C_6H_2(\overset{1,3}{NO_2})_2.\overset{5}{Cl}.\overset{2}{OH}$. Schmelzpunkt $81{,}5^0$—82^0. Spec. Gew. bei $22^0 = 1{,}74$.

Die von mir aus Alkohol erhaltenen Krystalle waren in ihrem Habitus und in dem Auftreten der Formen ziemlich verschieden von denen Hessenberg's[4] (durch Bodewig neu gestellt, s. o.).

Fig. 14.



Monoklin. $a : b : c = 2{,}5212 : 1 : 1{,}7299$; $\beta = 113^0\,32{,}5'$.

Grosse, hellgelbe, nach {100} dünntafelige Krystalle der Combination: $a = \{100\}$, $q = \{011\}$, $c = \{001\}$, $r = \{20\bar{1}\}$, selten mit $d = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 14). Die Form d ist neu.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:	Hessenberg beob.:
$a : c = (100) : (001) =$	$*66^0\,27{,}5'$	18	—	—
$a : r = (100) : (20\bar{1})$	$*43\ 18$	12	—	$*42^0\,20'$
$c : q = (001) : (011)$	$*57\ 46$	8	—	—
$c : r = (001) : (\bar{2}01)$	$70\ 15{,}5$	6	$70^0\,14{,}5'$	$*70\ 30$
$d : r = (10\bar{1}) : (20\bar{1})$	$29\ 21$	1	$29\ 20$	—
$d : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	—	$72\ 39$	—

1) Diese Zeitschr. **3**, 397.
2) Diese Zeitschr. **3**, 396.
3) Diese Zeitschr. **1**, 438.
4) Liebig's Ann. **157**, 157.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:	Hessenberg beob.:
$q : q = (011) : (01\bar{1})$	$= 64^0 27'$	5	$64^0 28'$	$*64^0 34'$
$q : a = (011) : (100)$	77 42	4	77 42	—
$q : d = (011) : (\bar{1}01)$	66 8	1	66 13,5	—
$q : r = (011) : (\bar{2}01)$	79 36	1	79 37	79 43

Spaltbarkeit nach {001} unvollkommen.

Axenebene {010}; zweite Bisectrix bildet im spitzen Winkel β ca. 70^0 mit c.

Durch {100} ist am Rande des Gesichtsfeldes eine Axe sichtbar.

In Bromnaphtalin ($n = 1{,}666$): $2H_0 = 93^0 54'$ (Na-Licht).

Dispersion der optischen Axen ziemlich stark, $\varrho < v$.

Doppelbrechung stark, negativ.

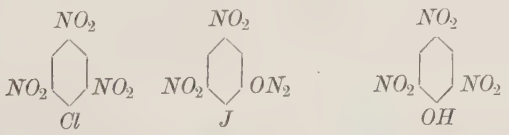
Die Krystalle bekommen durch Berühren mit den Fingern sofort rothe Flecke.

Von den beiden isomorphen Verbindungen Dinitrochlor- bezw. -bromphenol[1]) weicht das Dinitrodichlorbenzol stark ab, wie schon aus den Axenverhältnissen hervorgeht. Während jene hauptsächlich nach der Zone [010] entwickelt sind, zeigt dieses in der gleichen Zone gar keine Flächen; es krystallisirt tafelig nach {010}, und die beiden sonst noch daran auftretenden Formen {110} und {011} haben vorn ihre stumpfen Kanten liegen, entgegen {011} bei den Phenolverbindungen:

	Dinitrodichlorbenzol:	Dinitrochlorphenol:	Dinitrobromphenol:
$(110) : (1\bar{1}0)$	$= 51^0 53'$	—	—
$(011) : (0\bar{1}1)$	40 57	$115^0 26'$	$117^0 29'$

C. Trinitroverbindungen.

12. Die Glieder der einzigen hier verfügbaren Untergruppe entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Pikrinsäure.



Trinitrochlorbenzol Bodewig[2]) Monoklin $a : b : c = 1{,}8329 : 1 : 0{,}8414$; $\beta = 102^0 51'$
Trinitrojodbenzol Fels Tetragonal $a : c = 1 : 1{,}958$

1) Der Schmelzfluss der Chlorverbindung wird durch eine Spur von Dinitrobromphenol sofort zum Krystallisiren gebracht.

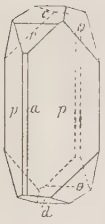
2) Diese Zeitschr. **3**, 398.

Trinitrophenol	Brugnatelli[1])	Rhombisch-hem.	1,0389 : 1 : 1,0671
	Wülfing[2])	- -	1,0322 : 1 : 1,0503.

Eine Beziehung ist unter obigen Verbindungen nicht vorhanden.

Trinitrochlorbenzol $= C_6H_2(\overset{1,3,5}{NO_2})_3.\overset{4}{Cl}$. Schmelzpunkt 83°.
Spec. Gew. bei 20° = 1,797.

Fig. 15.



Monoklin. $a : b : c = 1{,}8329 : 1 : 0{,}8414$;
$\beta = 102° 51'$. Bodewig.

Die von mir aus Chloroform erhaltenen Krystalle zeigten ausser den schon bekannten Formen $p = \{110\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$ und $r = \{101\}$ noch $d = \{10\bar{1}\}$ und $o = \{12\bar{1}\}$ (Fig. 15).

Die Kante $(12\bar{1}) : (1\bar{2}\bar{1})$ steht beinahe senkrecht zur c-Axe. Für die neuen, nur schlecht messbaren Formen wurde gefunden:

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$d : c$	$= (\bar{1}01) : (001)$	$= 25° 2{,}5'$	2	$25° 35'$
$o : m$	$= (\bar{1}21) : (\bar{1}10)$	36 51	3	37 19
$o : m$	$= (\bar{1}21) : (110)$	46 4	2	47 7,5
$o : o$	$= (\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{2}1)$	114 28	1	115 26
$o : r$	$= (\bar{1}21) : (101)$	—	—	68 39

Trinitrojodbenzol $= C_6H_2(\overset{1,3,5}{NO_2})_3.\overset{4}{J}$. Schmelzpunkt 164°—165°.
Spec. Gew. bei 22,5° = 2,285.

Fig. 16.

Tetragonal. $a : c = 1 : 1{,}958$.

Aus Benzol wurden spröde, hellgelb bis grünlich gefärbte Krystalle der Combination $o = \{111\}$, $a = \{100\}$ und $c = \{001\}$ erhalten (Fig. 16). Vereinzelt war noch $x = \{12.0.19\}$ zu beobachten.

Die Krystalle aus Aceton waren den vorigen ziemlich gleich, nur einige wenige waren tafelförmig nach einer Fläche von $\{100\}$.

Aus Alkohol endlich krystallisirt die Verbindung in bräunlichgelben, dünnprismatischen Krystallen.

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$= *83° 22{,}5'$	58	—
$o : o$	$= (111) : (11\bar{1})$	39 42,5	27	$39° 43'$
$o : a$	$= (111) : (100)$	48 18,5	54	48 19
$o : c$	$= (111) : (001)$	70 13	20	70 8,5
$x : c$	$= (12.0.19) : (001)$	51 13	4	51 2,5
$x : a$	$= (12.0.19) : (100)$	38 50	4	38 57,5

1) Diese Zeitschr. **24**, 274 ff. 2) Diese Zeitschr. **25**, 457.

Spaltbarkeit nach {001} sehr unvollkommen.

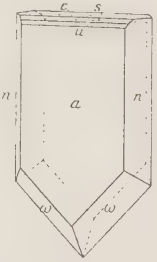
Doppelbrechung stark, negativ.

Aus dem Schmelzflusse war weder für die Chlor- noch für die Jodverbindung eine zweite Modification zu erhalten.

Trinitrophenol $= C_6H_2(\overset{1,3,5}{NO_2})_3.\overset{4}{OH}$. Spec. Gew. bei 19° = 1,767.

Aus Alkohol und aus Aether wurden nach {100} dünntafelige Krystalle von scharf ausgesprochen hemimorphem Charakter erhalten.

Fig. 17.



Comb.: $a = \{100\}$, $n = \{120\}$, $c = \{001\}$, $s = \{102\}$, $u = \{101\}$ und $\omega = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 17). Die Form $u = \{101\}$ ist für die Pikrinsäure neu.

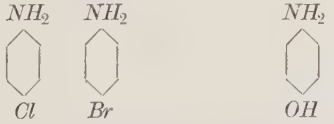
Um die grosse Verschiedenheit obiger drei Verbindungen näher darzuthun, wird die Zusammenstellung folgender Vergleichswinkel genügen:

	Chlorverbindung:	Jodverb.:	Phenol:
$(110):(1\bar{1}0)$	= 121°33′	—	91°49′
$(120):(1\bar{2}0)$	—	—	128 14
$(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$	76 43	83°22,5′	72 30
$(\bar{1}11):(111)$	—	83 22,5	70 2
$(\bar{1}11):(11\bar{1})$	—	39 43	69 2

Amidoderivate.

13. Folgende Gruppe zeigt wiederum den starken Gegensatz zwischen Halogen- und Hydroxylverbindung sehr deutlich.

p-Chloranilin, p-Bromanilin } und p-Amidophenol



p-Chloranilin	Des Cloizeaux[1]	Rhombisch	0,935 : 1 : 0,804
p-Bromanilin	Arzruni[2]	-	0,9046 : 1 : 0,80997
p-Amidophenol	W. Keith[3]	-	0,7849 : 1 : 0,7210

Alle drei Verbindungen sind zwar rhombisch, mit ähnlichen Axenverhältnissen, die beiden ersten, völlig isomorphen, Substanzen treten aber immer nur in oktaëderähnlichen Pyramiden auf und zeigen keine Spaltbarkeit, während das Amidophenol immer tafelig nach {100} oder {010} kry-

1) Jungfleisch, Ann. chim. phys. 1868 [4], **15**, 225; s. auch Groth, Ber. d. d. chem. Ges. 1870, **3**, 452.

2) Diese Zeitschr. **1**, 304.

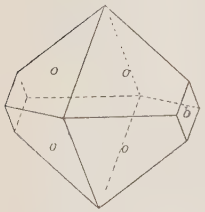
3) Diese Zeitschr. **19**, 295.

stallisirt, sonst nur prismatische Formen aufweist und eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {100} hat.

p-Chloranilin $= C_6H_4\overset{1}{N}H_2.\overset{4}{Cl}$. Spec. Gew. bei 19° = 1,427.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}935 : 1 : 0{,}804$.

Fig. 18.



Die von mir aus Benzol, Aether oder Aceton erhaltenen Krystalle waren farblos, gross und zeigten die Combination $o = \{111\}$ mit $b = \{010\}$ (Fig. 18).

Vereinzelt traten noch ganz schmale Flächen von {101} und {011} hinzu.

	Beobachtet. Des Cloizeaux:	Fels:	Berechnet:
$(111) : (1\bar{1}1)$	*62° 45′	62° 35′	—
$(111) : (\bar{1}11)$	*67 40	67 10 appr.	—
$(111) : (11\bar{1})$	80 20	80 55 -	80° 41′

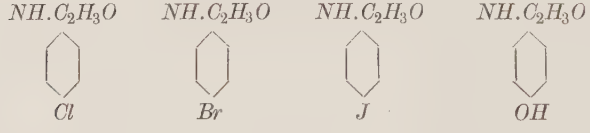
Axenebene {001}; erste Bisectrix = b.

Mittelst einer Platte nach {010} wurde in Cassiaöl bestimmt:

$$2H_a = 73° 13′ \ (Na\text{-Licht}).$$

14. Unter den Derivaten des Acetanilids wurde folgende Gruppe untersucht

p-Chloracetanilid
p-Brom - } und p-Acetylamidophenol
p-Jod -



p-Chloracetanilid	Fels	Rhombisch	1,3347 : 1 : 0,6857
p-Bromacetanilid	Mügge[1]	Monoklin	1,5619 : 1 : 0,7221; β = 117° 13′
p-Jodacetanilid	Sansoni[2]	-	1,5954 : 1 : 0,7415; β = 117 13
p-Acetylamidophenol	Fels	-	1,3688 : 1 : 1,5103: β = 115 49,5

Die Beziehungen der letzten Verbindung zu den drei anderen Gliedern der Gruppe sind nur gering.

p-Chloracetanilid $= C_6H_4(\overset{1}{N}H.\overset{2}{C}_2H_3O).\overset{4}{Cl}$. Schmelzpunkt 179°—180°. Spec. Gew. bei 22° = 1,385.

Rhombisch-hemimorph.

$$a : b : c = 1{,}3347 : 1 : 0{,}6857.$$

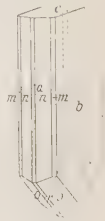
Aus Alkohol oder aus Aceton in farblosen, nach {010} dünntafeligen und

1) Diese Zeitschr. **4**, 335. 2) Diese Zeitschr. **18**, 102.

nach der c-Axe langgestreckten Krystallen der Comb.: $b = \{010\}$, $n = \{210\}$, $m = \{110\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $o = \{11\bar{1}\}$ und $r = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 19).

Das Prisma $m = \{110\}$ sowie die Spaltungsform $a = \{100\}$ sind ziemlich selten entwickelt, der hemimorphe Krystallcharakter tritt meist deutlich hervor.

Fig. 19.



Die Krystalle werden stark pyroëlektrisch, wobei der obere Pol (mit der Basis) der analoge ist.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	$= *58^0\,37'$	15	—
$n : b = (210) : (010)$	$*56\ 17$	16	—
$n : a = (210) : (100)$	$33\ 50$	8	$33^0\,43'$
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	$67\ 21$	4	$67\ 26$
$m : b = (110) : (010)$	$36\ 52$	5	$36\ 50{,}5$
$m : n = (110) : (210)$	$18\ 43$	6	$19\ 26{,}5$
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$62\ 53$	4	$62\ 46$
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}1\bar{1})$	$45\ 42$	5	$45\ 56$
$o : o = (11\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$80\ 57$	1	$81\ 11$
$o : a = (11\bar{1}) : (100)$	$67\ 9{,}5$	9	$67\ 2$
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	$63\ 6{,}5$	4	$62\ 48{,}5$
$r : r = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1})$	$53\ 37{,}5$	2	$54\ 23$

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ vollkommen, nach $\{001\}$ unvollkommen.

Axenebene $\{010\}$; zweite Bisectrix $= a$.

In Bromnaphtalin ($n = 1{,}6593$) wurde gemessen: $2H_o = 91^0\,55'$ (Na).

Beilstein, Kurbatow geben als Schmelzpunkt dieser Verbindung $172{,}5^0$ an.

p-Acetylamidophenol $= C_6H_4(\overset{1}{NH}.C_2H_3O).(\overset{1}{OH})$. Schmelzp. 168^0-169^0.[1]

Spec. Gew. bei $21^0 = 1{,}293$.

Monoklin: $a : b : c = 1{,}3688 : 1 : 1{,}5103$;
$\beta = 115^0\,49{,}5'$.

Fig. 20.

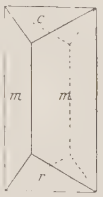
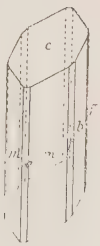


Fig. 21.



Im schwedischen Topfe wurden aus Alkohol farblose bis schwach rosa gefärbte Krystalle erhalten, die, dünn- oder dickprismatisch nach der c-Axe, meist nur $m = \{110\}$, $c = \{001\}$ und $r = \{10\bar{1}\}$ zeigten (Fig. 20). Ganz vereinzelt waren Krystalle der Combination: $m = \{110\}$, $b = \{010\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$ und $f = \{130\}$ (Fig. 21).

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= *78^0\ 8'$	15	—
$m : c = (110) : (001)$	$*74\ 4$	7	—

1) Nach H. N. Morse $= 179^0$.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	$= *62^0\,23{,}5'$	5	—
$r : a = (10\bar{1}) : (100)$	—	—	$53^0\,26'$
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$	67 43	5	67 57
$m : a = (110) : (100)$	51 6	1	50 56
$m : b = (110) : (010)$	38 57	1	39 4
$f : b = (130) : (010)$	13 57	1	15 8

Spaltbarkeit nach {010} und nach $\{10\bar{1}\}$ unvollkommen. Axenebene normal zu {010}; erste Bisectrix = b.

Die zweite Bisectrix bildet im stumpfen Winkel β 84^0 mit c. Auf (110) bildet eine Auslöschungsrichtung mit der vorderen Prismenkante 30^0 (Na), nach unten hin convergirend.

Durch eine dünne Spaltplatte nach {010} sind beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes sichtbar, durch die zwei Prismenflächenpaare je eine der Axen. Axenwinkel beträgt nahe 90^0.

Dispersion der optischen Axen sehr stark, $\varrho < v$.

Doppelbrechung sehr stark, negativ.

Die Aehnlichkeit zwischen dieser Verbindung und den beiden anderen monoklinen Gliedern der Gruppe, dem Bromacetanilid und dem Jodacetanilid, beschränkt sich auf β und den Prismenwinkel, soweit mit einander vergleichbare Formen in Frage kommen.

	Bromverbindung:	Jodverbindung:	Acetylamidophenol:
$\beta' =$	$62^0\,47'$	$62^0\,47'$	$64^0\,10{,}5'$
$(110) : (1\bar{1}0)$	108 30	109 38	101 52
$(001) : (201)$	67 56	68 6	—
$(10\bar{1}) : (110)$	—	—	67 57

Dagegen

Spaltb.	vollk.	(201)	(201)	—
	unvollk.	(100)	—	(010), $(10\bar{1})$

Dementsprechend wurden beim Verdunsten der Lösung einer Mischung von Bromacetanilid und Acetylamidophenol in Alkohol auf einem Uhrglase stark doppeltbrechende Kryställchen des Acetylamidophenols neben farblosen, garbenförmigen Büscheln der Bromverbindung erhalten, wie letztere ebenso aus dem Schmelzflusse krystallisiren.

Die interessante, sehr nahe Beziehung zwischen dem rhombischen p-Chloracetanilid und den beiden anderen Halogenverbindungen wird später näher dargelegt werden.

Benzoësäurederivate.

Als Vertreter dieser Klasse von Körpern wurden folgende Gruppen gewählt:

15. o-Chlorbenzoësäure und Salicylsäure

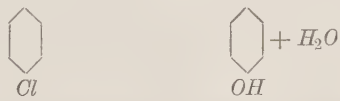
Monoklin.

Aus Lösungen von o-Chlorbenzoësäure in Alkohol, Aceton etc. konnten nur sehr dünne, nach einer Richtung verlängerte Blättchen erhalten werden, die eine der Längsrichtung parallele Auslöschung zeigten und im convergenten Lichte keine Axenbilder erkennen liessen. Dass die Verbindung aber nicht mit Salicylsäure isomorph ist, ergab sich aus Folgendem:

Beide Verbindungen, neben einander aus dem Schmelzflusse krystallisirt, zeigten nur stabile Modificationen und zwar von verschiedenem Habitus; es waren breitnadelige bis blätterige Krystalle von o-Chlorbenzoësäure neben den sehr feinen Nadeln der Salicylsäure.

In einer gesättigten Lösung von Salicylsäure in Alkohol war ein kleiner Krystall von o-Chlorbenzoësäure ohne allen Einfluss auf die sich ausscheidenden Krystalle.

16. p-Chlorbenzoësäure und p-Oxybenzoësäure



Schon der Umstand, dass erstere Verbindung wasserfrei, letztere mit einem Molekül H_2O krystallisirt, schliesst die Möglichkeit einer Isomorphie beider so gut wie aus, was sich in allem bestätigt.

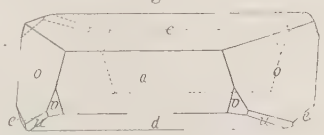
p-Chlorbenzoësäure	Fels	Monoklin	1,2738 : 1 : 3,3297;	$\beta = 101^0\,35{,}5'$
p-Oxybenzoësäure	-	-	1,3475 : 1 : 1,0187;	$\beta = 105\ 26{,}5$

p-Chlorbenzoësäure $= C_6H_4\overset{1}{C}OOH.\overset{4}{C}l$. Schmelzpunkt 243°.
Spec. Gew. bei 24° = 1,541.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}2738 : 1 : 3{,}3297$; $\beta = 101^0\,35{,}5'$.

Aus Alkoholäther wurden farblose, glasglänzende Krystalle erhalten, die wegen ihrer Combination und ihrer unsymmetrischen Ausbildungsweise merkwürdig sind.

Fig. 22.



Comb.: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $d = \{20\bar{7}\}$, $o = \{111\}$, $e = \{\bar{2}33\}$, $u = \{\bar{3}22\}$, $v = \{\bar{4}11\}$ (Fig. 22).

Meist dünntafelig nach einem Flächenpaare (111) weisen die Krystalle einen rectangulären Umriss auf, da auf (111) die Kanten (111):(100) und

$(111):(001)$ fast genau 90^0 mit einander bilden. Es treten an den Krystallen auf: a, c und die Flächen einer Zone $[(100):(111)]$: o, u, v, seltener mit e. Manchmal wird der auf (111) rectanguläre Krystallumriss aufgehoben durch das Hinzutreten der ziemlich gross ausgebildeten Form $d = \{20\bar{7}\}$, nach der unvollkommene Spaltbarkeit vorhanden ist.

Viel seltener wurden nach der b-Axe dickprismatische oder nach $\{100\}$ tafelige Krystalle der Comb. $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $o = \{111\}$, $e = \{\bar{2}33\}$, $u = \{\bar{3}22\}$ und $v = \{\bar{4}11\}$ beobachtet. Auch an diesen war immer nur eine Pyramidenzone gut ausgebildet; traten zwei solche Zonen auf, so gehörten sie zwei verschiedenen, nach der Basis mit einander parallel verwachsenen Krystallen an.

Auf (100) beträgt der ebene Winkel $(100:111):(100:001)$ 106^0.

Spaltbarkeit nach $\{111\}$ sehr vollkommen, nach $\{20\bar{7}\}$ unvollkommen.

Axenebene normal zu $\{010\}$; zweite Bisectrix steht in (010) fast senkrecht auf $\{20\bar{7}\}$.

Auf (111) bildet eine Auslöschungsrichtung, zugleich die Trace der Axenebene auf dieser Fläche, 29^0 mit der Kante $(111):(100)$, nach oben hin divergirend.

Mittels einer Platte nach $(20\bar{7})$ wurde in Bromnaphtalin gefunden:

$$2H_o = 79^0\,6' \ (Na\text{-Licht}).$$

Doppelbrechung stark.

Einige nach (111) dicktafelige Krystalle liessen sich infolge einer Gleitfähigkeit nach $\{001\}$ ziemlich leicht biegen.

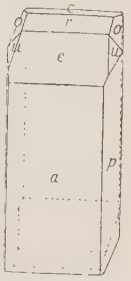
	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a:c = (100):(001)$	$= *78^0\,24,5'$	11	—
$a:o = (100):(111)$	$*50\ 25,5$	7	—
$c:o = (001):(111)$	$*69\ 48,5$	10	—
$o:e = (111):(\bar{2}33)$	$63\ 42,5$	3	$63^0\,56'$
$e:u = (\bar{2}33):(\bar{3}22)$	$23\ 0,5$	3	$23\ 10$
$u:v = (\bar{3}22):(\bar{4}11)$	$24\ 20$	7	$24\ 6$
$v:a = (\bar{4}11):(\bar{1}00)$	$18\ 26$	12	$18\ 22,5$
$o:u = (111):(32\bar{2})$	$25\ 7$	1	$25\ 16,5$
$c:u = (001):(\bar{3}22)$	$87\ 36,5$	2	$87\ 32$
$c:v = (001):(\bar{4}11)$	$95\ 47$	9	$95\ 51$
$d:c = (\bar{2}07):(001)$	$41\ 4$	2	$40\ 43,5$
$d:a = (\bar{2}07):(\bar{1}00)$	$60\ 50,5$	2	$60\ 52$
$d:o = (\bar{2}07):(111)$	$96\ 57$	6	$96\ 41,5$
$d:u = (\bar{2}07):(\bar{3}22)$	$57\ 34,5$	2	$58\ 5$
$d:v = (\bar{2}07):(\bar{4}11)$	$56\ 44$	3	$57\ 14$
$o:u = (111):(\bar{3}22)$	$86\ 47,5$	4	$87\ 6$
$o:v = (111):(\bar{4}11)$	$111\ 10$	4	$111\ 12$

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$c : v = (\bar{2}33) : (\bar{4}11)$	$= 47^0 19'$	1	$47^0 16'$
$e : a = (\bar{2}33) : (\bar{1}00)$	$65\ 40$	2	$65\ 38{,}5$
$u : a = (\bar{3}22) : (\bar{1}00)$	$42\ 44$	1	$42\ 28{,}5$

p-Oxybenzoësäure $= C_6H_4{}^{1}COOH.{}^{4}(OH) + H_2O$. Schmelzp. 213^0—214^0.
Spec. Gew. bei $22^0 = 1{,}404$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}3475 : 1 : 1{,}0187$;
$\beta = 105^0 26{,}5'$.

Fig. 23.



Die Verbindung wurde früher schon von E. Reusch[1]) krystallographisch bestimmt.

Ich fand an den Krystallen, die Herr Zirngiebl aus Aether erhalten hatte, zum Theil andere Formen und einen etwas abweichenden Krystallhabitus.

Es sind farblose, glasglänzende, nach {100} tafelige Krystalle der Combination: $a = \{100\}$, $p = \{120\}$, $e = \{201\}$, $r = \{101\}$, $c = \{001\}$, $u = \{322\}$ und $o = \{111\}$ (Fig. 23).

Die Basis ist immer nur ganz schmal ausgebildet; an einem einzigen Krystalle fand sich noch $f = \{130\}$, während eine Form $\{211\}$, wie sie Reusch angiebt, nicht beobachtet wurde.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:	Reusch:
$a : p = (100) : (120)$	$= *69^0 23'$	5	—	—
$r : e = (101) : (201)$	$*14\ 51{,}5$	3	—	—
$r : a = (101) : (100)$	$*43\ 19$	3	—	$43^0 36'$
$e : a = (201) : (100)$	$28\ 29{,}5$	3	$28^0 27{,}5'$	$28\ 45$
$p : p = (120) : (\bar{1}20)$	$41\ 14{,}5$	2	$41\ 14$	$41\ 28$
$p : e = (120) : (201)$	$71\ 38{,}5$	1	$71\ 58$	—
$p : r = (120) : (101)$	$74\ 48$	1	$75\ 9{,}5$	—
$o : a = (111) : (100)$	$54\ 10{,}5$	1	$53\ 23{,}5$	—
$o : e = (111) : (201)$	$37\ 48{,}5$	2	$37\ 36$	—
$o : r = (111) : (101)$	$35\ 21$	2	$34\ 57$	—
$u : o = (322) : (111)$	$9\ 0$	1	$8\ 53{,}5$	—
$u : a = (322) : (100)$	$45\ 16{,}5$	1	$44\ 30$	—
$u : e = (322) : (201)$	$30\ 47$	2	$30\ 34$	—
$u : r = (322) : (101)$	$31\ 51$	1	$31\ 9{,}5$	—
$u : p = (322) : (120)$	$42\ 58$	1	$44\ 0$	—
$u : p = (322) : (\bar{1}20)$	$76\ 26$	1	$77\ 28$	—
$f : p = (130) : (120)$	$7\ 13$	1	$6\ 43{,}5$	—

Eine Spaltbarkeit nach {100}, wie sie Reusch angiebt, war nicht zu constatiren.

1) Diese Zeitschr. **3**, 103.

Axenebene {010}; erste Bisectrix liegt im stumpfen Winkel β. Durch {100} ist eine Axe sichtbar, 19° zur Flächennormale nach (00$\bar{1}$) hin geneigt.

In Bromnaphtalin: $2H_a = 75^0\,56'$ (*Na*-Licht). Doppelbrechung sehr stark, negativ. Dispersion der optischen Axen ziemlich stark, $\varrho < v$.

Die Krystalle werden schon über Chlorcalcium trübe, sehr rasch beim Erwärmen.

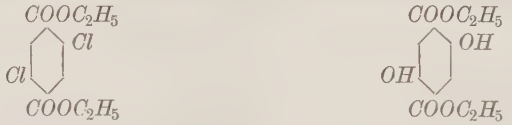
Abgesehen vom Wassergehalte schliesst schon der Unterschied im Krystallhabitus und in der Spaltbarkeit eine Isomorphie obiger beiden Verbindungen aus. Dementsprechend konnten aus der Lösung beider Substanzen in Alkoholäther + Benzol, trotz mehrfacher Versuche unter Abänderung der Bedingungen, keine Mischkrystalle erhalten werden; es schied sich vielmehr immer nur eine dickflockige Masse ab.

Eine gewisse Aehnlichkeit zeigen jedoch beide Verbindungen in folgenden Winkeln:

	Chlorverbindung:	Oxybenzoësäure:
(100):(001)	= 78° 24,5′	74° 33,5′
(111):(100)	50 25,5	53 23,5

Auch bei den nächsten zwei Gruppen mit Verbindungen von grossem Molekül sind nur geringe Beziehungen zwischen den Halogen- und Hydroxylverbindungen vorhanden:

17. p-Dichlorterephtalsäurediäthylester und p-Dioxyterephtalsäurediäthylester



Vertauscht man bei der zweiten Substanz in der von Lehmann angenommenen Krystallstellung die *b*- und *c*-Axen mit einander, so ergiebt sich folgende Annäherung:

p-Dichlorterephtalsäurediäthylester Muthmann[1] Monoklin

$a : b : c = 1{,}2229 : 1 : 2{,}2746; \quad \beta = 101^0\,44'$

p-Dioxyterephtalsäurediäthylester Lehmann[2] Rhombisch

$a : b : c = 1{,}0827 : 1 : 2{,}0255.$

Die Krystalle beider Verbindungen sind tafelig nach {001}; bei der ersteren treten sonst aber nur pyramidale, bei den Krystallen der letzteren nur prismatische Formen auf; dort fehlt jede Spaltbarkeit, hier sind zwei vollkommene Spaltbarkeiten, nach {001} und nach {010}, vorhanden.

Die Hydroxylverbindung zeigt ferner noch zwei labile, trikline Modificationen.

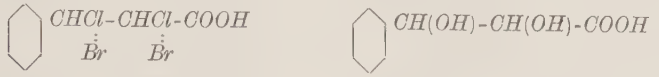
Aus einer Lösung von p-Dichlorterephtalsäurediäthylester in Alkohol

1) Diese Zeitschr. **15**, 69.

2) Diese Zeitschr. **10**, 3 ff. und **15**, 110. Spec. Gew. dieser Modif. bei 23° = 1,398

krystallisirten kleine, tafelförmige Krystalle aus, ganz unabhängig von einem in der Lösung liegenden Krystall von p-Dioxyterephtalsäurediäthylester.

18. β-Phenyldichlorpropionsäure und β-Phenylglycerinsäure
- dibrom -



β-Phenyldichlorpropionsäure Haushofer[1] Monoklin
$a : b : c = 0{,}2306 : 1 : 0{,}3364;\ \beta = 102^0\,37'$

β-Phenyldibrompropionsäure Bodewig[2] Monoklin
$a : b : c = 0{,}23916 : 1 : 0{,}3469;\ \beta = 101^0\,22'$

β-Phenylglycerinsäure Haushofer[3] Monoklin
$a : b : c = 2{,}1804 : 1 : 1{,}2613;\ \beta = 99^0\,8'.$

Den beiden ersten, isomorphen Verbindungen ähnelt die Phenylglycerinsäure nur im Winkel β und in der Spaltbarkeit nach {010}, die aber bei ihr nur deutlich, bei jenen vollkommen ist.

Phenyldichlor- bezw. -dibrompropionsäure sind dicktafelig nach {010} und zeigen ausser {010} und {001} nur pyramidale, vorn sehr stumpfe Formen, während Phenylglycerinsäure dünntafelig nach {100} krystallisirt und fast nur prismatische Formen aufweist, die mit jenen pyramidalen nicht vergleichbar sind.

Wie wir gesehen haben, war bei keiner der behandelten Gruppen, die, soweit es Benzolderivate betrifft, wohl das ganze zur Entscheidung unserer Frage verfügbare Material umfassen, eine wirklich isomorphe Ersetzung von Chlor, Brom oder Jod durch Hydroxyl zu constatiren. Vereinzelt war eine ziemlich grosse Aehnlichkeit der betreffenden Verbindungen vorhanden, so zwischen Dinitrochlor- bezw. -brombenzol und Dinitrophenol, oder in der Gruppe Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol etc., wobei in letzterem Falle schon die Grösse des Moleküls eine genügende Erklärung für die Annäherung liefern konnte. Bei kleinem Molekül tritt im Allgemeinen der Gegensatz zwischen den entsprechenden Halogen- und Hydroxylverbindungen am schärfsten hervor, ich brauche nur zu erinnern an die Gruppen

p-Dichlorbenzol . . . p-Bromphenol . . . Hydrochinon
m-Nitrochlorbenzol . . . m-Nitrophenol
p-Chloranilin . . . p-Amidophenol.

Die zahlreichen Versuche endlich, Mischkrystalle der betreffenden Verbindungen zu erhalten, oder Krystalle der einen Verbindung in Lösungen der anderen fortwachsen zu lassen, bewiesen übereinstimmend und ent-

1) Diese Zeitschr. **7**, 274. 2) Diese Zeitschr. **3**, 391.
3) Diese Zeitschr. **8**, 389.

scheidend, dass eine isomorphe Ersetzung von Chlor, Brom oder Jod durch Hydroxyl bei den betreffenden organischen Verbindungen nicht möglich ist.

Wollen wir dennoch für die fluorhaltigen Mineralien bei der Annahme bleiben, dass Fluor darin durch Hydroxyl isomorph ersetzt werden kann, d. h. in jedem beliebigen Verhältniss, ohne dass eine wesentliche Aenderung der Krystallform daraus hervorgeht, welche Annahme sich durch die dann sich ergebende Einfachheit der Mineralformeln als richtig zu erweisen scheint, so müssen wir sagen: das Fluor zeigt bekanntlich in seinen Eigenschaften vielfach Abweichungen von den übrigen Halogenen, kann sich also der Vertretung durch Hydroxyl gegenüber anders als Chlor, Brom oder Jod verhalten; oder, falls wir dem Fluor keine andere Rolle zuweisen wollen, so müssen wir sagen: die Grösse des Mineralmoleküls und der stark bestimmende Einfluss der anderen Bestandtheile des Minerals bewirken es, dass die Ersetzung von Fluor durch Hydroxyl im wechselnden Verhältniss keine Bedeutung hat für die Krystallform.

Das Beispiel des Apatits weist uns aber mit Sicherheit auf letzteres hin: alle Eigenschaften der Chlorapatite, der Fluorapatite und der zumeist auftretenden Mittelglieder beweisen bei der chemischen Gleichartigkeit von Chlor und Fluor und bei den hier obwaltenden gleichen Verhältnissen, dass im Apatit diese beiden Halogene in jeder Beziehung auch gleichwerthig sind. Demnach kann bei den hydroxylhaltigen Gliedern das Hydroxyl das Fluor wie das Chlor in gleicher Weise vertreten, und da, wie wir gesehen haben, letztere Vertretung nicht eigentlich isomorph sein kann, so ist es auch nicht die von Fluor durch Hydroxyl; wir haben es hier mit einer Vertretung zu thun, deren Einwirkung auf die Krystallform durch andere Factoren compensirt wird.

Alle Mineralien mit Hydroxyl neben Chlor oder Fluor nehmen mit Zunahme des Hydroxyls einen stärker basischen Charakter an, ihre hydroxylhaltigen Varietäten verhalten sich also zu den hydroxylfreien ähnlich wie basische Salze zu neutralen. Dass Verbindungen mit kleinem Molekül und so verschiedener Art isomorph sein können, ist bis jetzt noch nie beobachtet worden.

Eine endgültige Entscheidung unserer Frage wird aber erst das Studium der Krystalle organischer Fluorverbindungen liefern können, einerseits der Vergleich dieser mit den entsprechenden Hydroxyl-, andererseits mit den analogen Halogenverbindungen.

Im Verlaufe meiner Arbeit haben sich unter Halogenverbindungen mannigfache interessante Beziehungen ergeben, die sich theils als solche der Isomorphie, theils als solche der Morphotropie erweisen, und die in folgenden beiden Abschnitten dargelegt werden sollen.

Isomorphieverhältnisse.

1. Ein einfaches Beispiel völliger Isomorphie bilden folgende zwei Verbindungen:

β-Dinitro-p-dichlorbenzol $= C_6H_2\overset{1,4}{Cl_2}(\overset{2,3}{NO_2})_2$ Bodewig[1]) Monoklin
$a : b : c = 2{,}1675 : 1 : 1{,}0129'$; $\beta = 116^0\,20'$

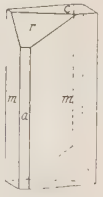
β-Dinitro-p-dibrombenzol $= C_6H_2\overset{1,4}{Br_2}(\overset{2,3}{NO_2})_2$ Fels Monoklin
$a : b : c = 2{,}2122 : 1 : 1{,}0336$; $\beta = 116^0\,7'$

Dieselben stimmen im Krystallhabitus, in Spaltbarkeit und optischen Eigenschaften völlig überein; die Winkelunterschiede betragen nie mehr als 1^0.

β-Dinitro-p-dibrombenzol $= C_6H_2\overset{1,4}{Br_2}(\overset{2,3}{NO_2})_2$. Schmelzpunkt 160^0.
Spec. Gew. bei $22^0 = 2{,}504$.

Monoklin. $a : b : c = 2{,}2122 : 1 : 1{,}0336$;
$\beta = 116^0\,7'$.

Fig. 24.



Aus Schwefelkohlenstoff in kleinen hellgelben, prismatischen Krystallen der Combination: $m = \{110\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$ und $r = \{10\bar{1}\}$ (Fig. 24, in welcher r und c verwechselt sind!).

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	*53°26,5′	14	—
$m : c = (110) : (001)$	*78 35	4	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	*89 13,5	4	—
$m : a = (110) : (100)$	63 15,5	4	63°16,5′
$c : a = (001) : (100)$	63 47	1	63 53
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	27 54	1	27 50,5
$a : r = (100) : (10\bar{1})$	88 19	1	88 16,5

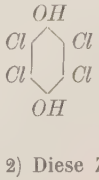
Spaltbarkeit nach $\{100\}$ ziemlich vollkommen, nach $\{001\}$ unvollkommen.

Auf (110) bildet eine Auslöschungsrichtung mit der vorderen Prismenkante 25^0, nach oben hin convergirend.

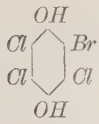
Axenebene $\{010\}$. Auf (100) tritt in Luft eine optische Axe aus, 34^0 zur Flächennormale nach (001) hin geneigt.

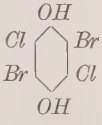
Dispersion der optischen Axen stark. Doppelbrechung stark.

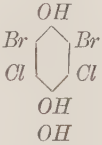
2. Interessante Beziehungen bietet folgende isomorphe Reihe:

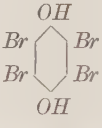
Tetrachlorhydrochinon  Fock[2]) Monoklin

1) Diese Zeitschr. **3**, 397. 2) Diese Zeitschr. **7**, 41.

Trichlorbromhydrochinon  Fock[1] Monoklin

p-Dichlor-p-dibromhydrochinon  Liweh[2] Monoklin

m-Dichlor-m-dibromhydrochinon  Liweh[2] Monoklin

Tetrabromhydrochinon  Fels (s. S. 370) Monoklin

Zur Vergleichung dieser Verbindungen diene folgende Tabelle, zu der zu bemerken ist, dass die eingeklammerten Zahlen sich auf solche Formen beziehen, die an den Krystallen nicht beobachtet sind.

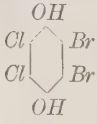
(Siehe die nebenstehende Tabelle auf S. 397.)

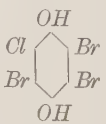
Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass entsprechend dem regelmässigen Steigen des Schmelzpunktes im Allgemeinen alle Winkelwerthe und die sich davon ableitenden Axenverhältnisse Functionen des Molekulargewichtes der Verbindungen darzustellen scheinen, ein Resultat, das den Untersuchungen von Tutton und G. Linck entspricht.

Die grösste Regelmässigkeit zeigt sich bei dem Verhältnisse $c : a$ und bei den Winkeln $(111) : (1\bar{1}1)$ sowie $(\bar{1}01) : (001)$; viele kleine Abweichungen in den einzelnen Reihen lassen sich wohl auf ungenaue Messungen zurückführen, nur die Axenlänge a beim Tetrachlorhydrochinon tritt stark aus dem Rahmen des Ganzen heraus.

Das p-Dichlor-p-dibromhydrochinon ist mit dem m-Dichlor-m-dibromhydrochinon ziemlich gleichwerthig, die p-Verbindung neigt aber mehr zum Tetrachlorhydrochinon hin, was schon aus den Schmelzpunkten der Verbindung hervorgeht.

Interessant wäre es, durch Bestimmung des ebenfalls in diese Reihe gehörenden

o-Dichlor-o-dibromhydrochinons  sowie des

Tribromchlorhydrochinons 

1) Diese Zeitschr. **7**, 42. 2) Diese Zeitschr. **11**, 247.

	Tetrachlor-hydrochinon	Trichlorbrom-hydrochinon	p-Dichlor-p-dibrom-hydrochinon	m-Dichlor-m-dibrom-hydrochinon	Tetrabromhydro-chinon
Schmelzpunkt =	228°[1]	229°	230°	233°	243°—244°
$a : b : c$ =	3,0090 : 1 : 2,5840	2,9152 : 1 : 2,6709	2,971 : 1 : 2,723	2,976 : 1 : 2,7813	3,0437 : 1 : 2,9659
$c : a$ =	0,8576	0,91618	0,91656	0,93458	0,97445
β =	103°26′	102°20′	102°36′	102°38′	102° 8′
$(111) : (1\bar{1}1)$ =	119 38	120 26	121 16	121 47	124 10,5
$(111) : (001)$ =	65 38	66 34	66 51	67 11	68 27,5
$(111) : (100)$ =	67 57	67 57	68 10	68 12,5	68 50
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	130 34	(130 29)	(131 23)	(131 56)	133 39,5
$(\bar{1}11) : (001)$ =	73 11	(73 44,5)	(74 4)	(74 28)	75 24
$\bar{1}11) : (\bar{1}00)$ =	76 55	(75 51)	(76 8,5)	(76 3,5)	75 58,5
$(\bar{1}01) : (001)$ =	(46 13)	(48 3,5)	(48 11)	48 54	50 9
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$ =	(57 13)	(54 16,5)	(54 25)	53 44	51 59
Auftreten der Pyr.	{111}, {$\bar{1}$11}	{111}	{111}	{111}	{111}, {$\bar{1}$11}
Auftreten von {$\bar{1}$01}	—	—	—	{$\bar{1}$01}	{$\bar{1}$01}
Axenebene	normal zu {010}, erste Bisectrix = b, zweite Bisectrix fast normal {001}	—	—	normal zu {010}, erste Bisectrix = b, zweite Bisectrix fast normal {100}	normal zu {100}, erste Bisectrix = b, zweite Bisectrix im stumpfen W. β 45° m. c bildend
Spaltbarkeit vollk.	{001}	{001}	{001}	{001}	{001}

[1] Nach Bestimmung an Krystallen (im Beilstein wird der Schmelzpunkt 232° angegeben).

dieselbe zu vervollständigen, um so noch schärfer die vermuthlich gesetzmässige Abhängigkeit der Winkel von der Grösse des Moleküls darthun zu können.

Auf die Beziehungen, in denen Tetrachlorhydrochinon als Vertreter dieser Reihe zum Hydrochinon und zu anderen chlorsubstituirten Hydrochinonen steht, wird in dem zweiten Abschnitte eingegangen werden.

Eine ähnliche Vergrösserung der Winkel mit dem Molekül der Verbindungen wurde von Haushofer[1]) bei der Reihe

Phenyl-α-β-dichlorpropionsäure,
Phenyl-α-chlor-β-brompropionsäure,
Phenyl-α-brom-β-chlorpropionsäure,
Phenyl-α-β-dibrompropionsäure

constatirt, nur ist hier die Erhöhung viel weniger beträchtlich und wegen der verschiedenen Einwirkung desselben Halogenatoms in α- oder β-Stellung nicht völlig analog dem Steigen des Schmelzpunktes.

Die wegen mannigfacher morphotropischer Beziehung zum Acetanilid im zweiten Abschnitte zu betrachtenden halogensubstituirten Acetanilide zeigen ebenfalls ein regelmässiges Steigen bezw. Fallen der Winkelwerthe je nach dem Atomgewichte des Halogens und der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome, sowie auch bei diesen Verbindungen ausgezeichnete Beispiele völliger Isomorphie vorhanden sind.

3. Die nächste Gruppe bietet Interesse wegen der Isomorphie der Dichlor-, Dibrom- und Bromjodverbindungen im Gegensatze zu der Dijodverbindung.

o-p-Dichlor-o-nitrophenol	Fels	Monoklin	0,5216 : 1 : 0,5983; $\beta = 114^0 38{,}5'$
$C_6H_2(\overset{1}{O}H).\overset{2,4}{Cl_2}.\overset{6}{NO_2}$			
o-p-Dibrom-o-nitrophenol	Arzruni[2])	-	0,5151 : 1 : 0,5942; $\beta = 114\ 37$
$C_6H_2(\overset{1}{O}H).\overset{2,4}{Br_2}.\overset{6}{NO_2}$			
p-Brom-o-jod-o-nitrophenol	Groth[3])	-	0,5198 : 1 : 0,5871; $\beta = 114\ 28$
$C_6H_2(\overset{1}{O}H).\overset{2}{J}.\overset{4}{Br}.\overset{6}{NO_2}$			
o-p-Dijod-o-nitrophenol	Fels	-	0,5948 : 1 : ?; $\beta = 101\ 11$
$CH_2(\overset{1}{O}H).\overset{2,4}{J_2}.\overset{6}{NO_2}$			

o-p-Dichlor-o-nitrophenol = $C_6H_2(\overset{1}{O}H).\overset{2,4}{Cl_2}.\overset{6}{NO_2}$.

Schmelzpunkt 121°—122°. Spec. Gew. bei 19° = 1,822.

Monoklin. $a : b : c = 0{,}5216 : 1 : 0{,}5983$;
$\beta = 114^0 38{,}5'$.

Comb.: $n = \{120\}$, $m = \{110\}$, $q = \{011\}$, $c = \{001\}$, $o = \{12\bar{1}\}$, $p = \{11\bar{1}\}$, $b = \{010\}$.

---

1) Diese Zeitschr. **7**, 274 ff. 2) Diese Zeitschr. **1**, 436.
3) Diese Zeitschr. **1**, 437.

1) Aus Aether bildeten sich schwefelgelbe, glänzende, nach der c-Axe langprismatische Krystalle, die nur an einem Ende gut ausgebildet waren, die Formen n und o gross, dagegen p, q und c klein aufwiesen; $m = \{110\}$ wurde nur an einem Krystalle beobachtet (Fig. 25).

Einige Krystalle von abweichendem Habitus waren nach $b = \{010\}$ tafelig, diese Form mit $n = \{120\}$ und $c = \{001\}$ combinirt (Fig. 26).

Fig. 25.

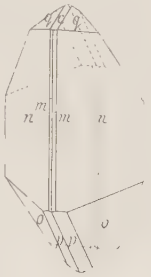
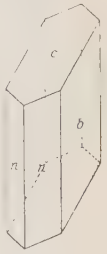


Fig. 26.



2) Aus Benzol in goldgelben, dickprismatischen Krystallen. Comb.: $\underline{n}$, c, b, selten mit q und o.

3) Die Krystalle aus Chloroform waren dünn- und langprismatisch, nur $n = \{120\}$ und $c = \{001\}$ zeigend.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) =$	*86°57′	36	—
$n : q = (120) : (011)$	*53 31,5	8	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	*57 4,5	2	—
$q : n = (011) : (1\bar{2}0)$	93 40	5	93°36,5′
$q : o = (011) : (\bar{1}21)$	52 20	5	52 10
$q : o = (011) : (\bar{1}\bar{2}1)$	92 6	4	92 12
$o : o = (\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{2}1)$	85 35,5	6	86 1
$o : n = (\bar{1}21) : (\bar{1}20)$	36 39,5	5	36 42,5
$o : n = (\bar{1}21) : (\bar{1}\bar{2}0)$	97 22	7	97 51,5
$c : n = (001) : (120)$	73 12,5	5	72 23
$p : p = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	49 23	1	50 0,5
$p : n = (\bar{1}11) : (\bar{1}20)$	45 4	2	46 6
$p : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{2}1)$	67 27	1	68 1
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	—	50 44
$m : n = (110) : (120)$	16 51,5	1	18 6,5
$m : n = (110) : (1\bar{2}0)$	68 14	1	68 50,5
$q : m = (011) : (1\bar{1}0)$	82 33,5	1	82 43
$q : m = (011) : (110)$	—	—	57 35

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ ziemlich vollkommen, nach $\{001\}$ unvollkommen. Axenebene fast normal zur c-Axe; erste Bisectrix in $\{010\}$ gelegen.

$$\begin{aligned} 2E &= 63°57′ \ (Li) \\ &= 62\ 29 \ (Na) \\ &= 61\ 18 \ (Tl) \end{aligned}$$

Demnach starke Dispersion der optischen Axen, $\varrho > v$.
Doppelbrechung sehr stark, negativ.

Eine Spaltungsplatte nach {100} zeigt sehr deutlichen Pleochroïsmus: für Schwingungen parallel b bräunlichroth, parallel c grünlichgelb.

Werden die Krystalle in einem Glase aufbewahrt, so färben sie die Wände desselben schnell roth.

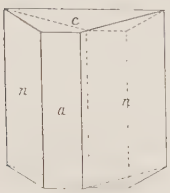
Wie aus den oben angegebenen Axenverhältnissen hervorgeht, sind Dibrom-o-nitrophenol und Bromjod-o-nitrophenol völlig isomorph mit der eben besprochenen Dichlorverbindung. Im Krystallhabitus zeigt nur Bromjod-o-nitrophenol insofern eine Abweichung, als dessen Krystalle tafelig nach {001} sind, mit gross ausgebildeten Flächen von $m = \{110\}$.

Um so merkwürdiger ist die Abweichung bei:

o-p-Dijod-o-nitrophenol $= C_6H_2(\overset{1}{O}H).\overset{2,4}{J_2}.\overset{6}{N}O_2$. Schmelzpunkt 110°.

Spec. Gew. bei 20,5° = 2,2415.

Fig. 27.



Monoklin. $a : b : c = 0{,}5948 : 1 : ?$; $\beta = 101°11'$.

Aus Aceton wurden kleine, grünlichgelbe, kurzprismatische Krystalle der Combination $n = \{120\}$, $a = \{100\}$, $c = \{001\}$ erhalten. Dieselben stellten immer Zwillinge nach {100} dar (Fig. 27); meist war nur das Ende der Krystalle mit den ausspringenden Winkeln der Flächen (001) gut ausgebildet.

An einem Krystalle war neben $n = \{120\}$ auch $m = \{110\}$ vorhanden.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$n : a = (120) : (100)$	*49°22,5′	6	—
$n : c = (120) : (001)$	*82 45	8	—
$n : n = (120) : (1\bar{2}0)$	98 44	5	98°45′
$n : m = (120) : (110)$	17 28	1	18 38
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	—	61 29
$a : c = (100) : (001)$	78 57,5	3	78 49

Spaltbarkeit nach {100} und {001} unvollkommen.

Axenebene fast parallel {100}; erste Bisectrix = b.

Die Krystalle liessen sich durch einen parallel der Symmetrieebene gerichteten Druck leicht krümmen.

Der Schmelzpunkt der mehrfach gereinigten und aus verschiedenen Lösungsmitteln auskrystallisirten Verbindung war constant 110°, während er nach Körner 98° sein soll.

Das Dijod-o-nitrophenol unterscheidet sich von den anderen Halogenverbindungen durch die Grösse des Winkels β, durch das Auftreten der Form {100}, nach der Zwillingsbildung vorhanden ist, und im Prismenwinkel. Merkwürdigerweise ist die Axenlänge a hier ungefähr gleich c bei Dichlor-o-nitrophenol etc. Da aber in der ganzen Reihe zwei unvollkommene Spaltbarkeiten, nach {100} und {001}, vorhanden und diese gleich zu stellen

sind, so schafft auch eine Vertauschung der a- und c-Axen beim Dijod-o-nitrophenol keine grössere Uebereinstimmung mit den anderen Gliedern, zumal die Hauptform {120} hier keine Winkelähnlichkeit mit der, bei der Chlorverbindung etc. gross ausgebildeten Form {011} zeigt.

Krystalle aus dem Schmelzflusse waren feinnadelig; vom Dichlor- und Dibrom-o-nitrophenol wurden so breitstengelige Krystalle erhalten.

Ein Fortwachsen eines Krystalles der Jodverbindung in der alkoholischen Lösung von Dibrom-o-nitrophenol war nicht zu beobachten, während ein solcher von Dichlor-o-nitrophenol in gleicher Lösung schnell weiterwuchs.

4. Im Vergleiche zu der vorhergehenden Gruppe sind von Interesse die beiden folgenden, nicht aromatischen Verbindungen, die daher hier anhangsweise behandelt werden mögen.

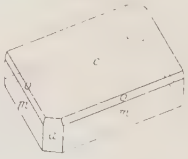
Die Präparate erhielt ich von Herrn Corti, in dessen Promotionsschrift meine Krystallmessungen schon kurz veröffentlicht sind.

Dichlorcyanacetamid = $CCl_2(CN)CONH_2$.

Spec. Gew. bei 22,5° = 2,116.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}321 : 1 : 0{,}714$;
$\beta = 111°33'$.

Fig. 28.



Aus abs. Alkohol + Aether in farblosen Krystallen der Comb.: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $a = \{100\}$, $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ (Fig. 28). Aus 96% Alkohol in gelbgefärbten Krystallen, die nur $c = \{001\}$ und $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$ zeigten.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110) =$	*76° 35,5′	—
$c : a = (001) : (100)$	*68 27	—
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	*61 42	—
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) : (1\bar{1}\bar{1})$	88 36	89° 10′

Spaltbarkeit nach {001} vollkommen, nach {100} deutlich.

Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix, in {010} gelegen, bildet im stumpfen Winkel β ca. 40° mit c. In Bromnaphtalin: $2H_o$ = ca. 143° (Na-Licht). Doppelbrechung positiv.

Dibromcyanacetamid = $CBr_2(CN)CONH_2$.

Spec. Gew. bei 21° = 2,375.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}2551 : 1 : 0{,}6384$;
$\beta = 113°30'$.

Fig. 29.

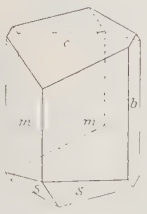
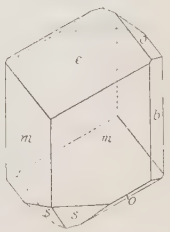


Fig. 30.



Aus abs. Alkohol in farblosen Krystallen der Comb.: $m = \{110\}$, $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $s = \{\bar{2}11\}$ (Fig. 29).

Die Krystalle aus Aether sind nach der Basis mehr tafelig und zeigen

auch noch $o = \{\bar{1}11\}$ (Fig. 30). Endlich wurden aus Aceton langprismatische Krystalle erhalten, nur mit $\{110\}$ und $\{001\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : m = (001) : (110)$	$= *74^0\,50{,}5'$	—
$b : m = (010) : (110)$	$*40\ 59$	—
$s : b = (\bar{2}11) : (010)$	$*62\ 6$	—
$s : m = (\bar{2}11) : (\bar{1}10)$	$47\ 20{,}5$	$47^0\,22'$
$s : m = (\bar{2}11) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$88\ 12$	$88\ 20{,}5$
$s : c = (\bar{2}11) : (001)$	$61\ 40{,}5$	$61\ 36$
$s : o = (\bar{2}11) : (\bar{1}11)$	$23\ 45$	$23\ 53$
$c : o = (001) : (\bar{1}11)$	$43\ 30$	$43\ 11$

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ vollkommen, nach $\{\bar{2}11\}$ und $\{\bar{2}01\}$ unvollkommen.

Axenebene normal zu $\{010\}$; erste Bisectrix liegt in $\{010\}$ und bildet im stumpfen Winkel β 34^0 mit c (Na): $2E = 29^0\,52'$ (Na-Licht).

Doppelbrechung positiv.

Beide Verbindungen lieferten trotz ihrer mannigfachen Verschiedenheit doch Mischkrystalle. Dieselben sind in allem sehr ähnlich den Krystallen von Dichlorcyanacetamid.

Aus der Lösung gleicher Gewichtstheile der zwei Verbindungen in:

1) abs. Alkohol + Aether wurden nach $\{001\}$ tafelige Krystalle erhalten der Combination $\{001\}$, $\{\bar{4}11\}$; selten mit kleinen Flächen von $\{110\}$, $\{100\}$ und $\{\bar{1}01\}$.

2) 96 % Alkohol ebensolche Krystalle, an denen alle genannten Formen ziemlich gleichmässig auftraten.

Die Analyse ergab in beiden Fällen eine Zusammensetzung der Krystalle nahe entsprechend der Formel $CClBr(CN)CONH_2$.

	Cl	*Br*
1)	22,4 %	33,9 %
2)	19,3	38,3
In $CClBr(CN)CONH_2$:	17,95	40,5

Die Krystalle von 1) und 2) zeigten keine nennenswerthen Winkelunterschiede.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}3628 : 1 : 0{,}736$; $\beta = 112^0\,41'$.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$(001) : (110)$	$= 76^0\,26{,}5'$	8	$76^0\ 6{,}5'$
$(001) : (100)$	$*67\ 19$	14	—
$(001) : (\bar{4}11)$	$*61\ 27$	44	—
$(\bar{4}11) : (\bar{4}\bar{1}1)$	$*90\ 10{,}5$	8	—
$(001) : (\bar{1}01)$	$84\ 22$	6	$85\ 13$

Spaltbarkeit nach $\{001\}$ vollkommen, nach $\{100\}$ unvollkommen.

Axenebene normal zu {010}.

Durch {001} sind keine Axenbilder sichtbar.

Die spec. Gew. der Einzelverbindungen wurden an kleinen, schön ausgebildeten Krystallen mittels Schwebemethode und Westphal'scher Wage bestimmt; ebenso wurden alle anderen in dieser Arbeit angegebenen spec. Gew. gewonnen. Dieselben können daher nur bis in die zweite Decimale als ganz sicher bestimmt gelten.

	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:
Dichlorcyanacetamid	152,98	2,116	72,29
Dibromcyanacetamid	242,02	2,375	101,93

Aus den Aequivalentvolumina und den oben angegebenen Axenverhältnissen berechnen sich die topischen Axen:

	χ	ψ	ω
Dichlorcyanacetamid	5,749	4,352	3,107
Dibromcyanacetamid	6,497	5,177	3,305

Die erhaltenen Mischkrystalle waren, wie erwähnt, den Krystallen des Dichlorcyanacetamid sehr ähnlich, obwohl die zwei Analysen eine mittlere Zusammensetzung ergaben, entsprechend einer Mischung der Dichlor- und Dibromverbindung im Verhältniss 3 : 2 und 9 : 8.

Da die beiden Verbindungen ziemlich verschieden löslich sind, variirt das Mischungsverhältniss in den einzelnen Krystallen sehr, was sich in ihren spec. Gew. deutlich zeigt. Es wurden für letzteres Werthe gefunden, welche zwischen 2,151 und 2,266 schwankten. Nimmt man die letzte Zahl als das spec. Gew. der an Brom reichsten Mischung 2) (s. vor. S.) an, so ergiebt sich für diese ($Cl : Br = 9 : 8$) das Molekulargewicht 194,88, das Aequivalentvolum 86,00 und die topischen Axen: $\chi = 6{,}173$, $\psi = 4{,}530$, $\omega = 3{,}334$. Darnach liegen die Werthe für χ und ψ zwischen denen der beiden Componenten, während ω, offenbar in Folge der Ungenauigkeit dieser Werthe, etwas abweicht.

Morphotropieverhältnisse.

1. Wie schon erwähnt, steht das Tetrachlorhydrochinon in gewisser Beziehung zum Hydrochinon.

Sämmtliche bis jetzt bekannten Verbindungen, die sich vom Hydrochinon durch Ersatz der Wasserstoffe des Benzolkernes durch Halogen ableiten, sind monoklin, stark entwickelt nach der Zone [010] und zeigen eine einzige und zwar vollkommene Spaltbarkeit, nämlich nach {001}. Dieselbe findet sich auch bei der labilen, monoklinen Modification des Hydrochinons, wenigstens sagt Lehmann: »es sind äusserst dünne, glänzende Blättchen (nach *c*)«, woraus obiger Schluss wohl gezogen werden darf.

In den Winkeln ist in der Reihe:

$$\text{Hydrochinon} = C_6H_4.\overset{1,4}{(OH)}_2,$$

$$\text{Monochlorhydrochinon} = C_6H_3.\overset{1,4}{(OH)_2}.\overset{2}{Cl},$$
$$\text{p-Dichlorhydrochinon} = C_6H_2.\overset{1,4}{(OH)_2}.\overset{2,5}{Cl_2},$$
$$\text{Tetrachlorhydrochinon} = C_6.\overset{1,4}{(OH)_2}.Cl_4$$

ein ähnlicher allmählicher Uebergang zu constatiren, wie wir ihn bei Tetrachlor- bis Tetrabromhydrochinon gefunden haben (s. beistehende Tabelle).

	Hydrochinon (labile Mod.)	Monochlor-hydrochinon	p-Dichlor-hydrochinon	Tetrachlor-hydrochinon
Schmelzp. =	?	106°	169°—170°	228°
$a : b : c$ =	2,605 : 1 : 1,558	2,7675 : 1 : 2,3092	—	3,0090 : 1 : 2,5840
$c : a$ =	0,5981	0,8344	0,8839	0,8576
β =	107° 0′	117°57′	105°49,5′	103°26′
$(111) : (1\bar{1}1)$ =	(97 30)	104 42	—	119 38
$(111) : (001)$ =	(53 38,5)	57 20	—	65 38
$(111) : (100)$ =	(63 18)	59 38	—	67 57
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	112 4	(127 41)	—	130 34
$(\bar{1}11) : (001)$ =	62 40	(74 19)	—	73 11
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00)$ =	80 12	(80 17,5)	—	76 55
$(\bar{1}01) : (001)$ =	(34 44)	(50 26,5)	48 15	(46 13)
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$ =	(72 16)	(67 30,5)	57 34,5	(57 13)
Vork. der Pyr.	$\{\bar{1}11\}$	$\{111\}$	—	$\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$
Axenebene	$\{010\}$	—	normal zu $\{010\}$, erste Bis. in $\{010\}$, fast norm. zu $\{100\}$	normal zu $\{010\}$, zweite Bis. in $\{010\}$ fast normal $\{001\}$,
Spaltb. vollk.	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$	$\{001\}$
Autoren	Lehmann, diese Ztschr. **1**, 44	Fock, diese Ztschr. **7**, 39	Fels, s. S. 365	Fock, diese Ztschr. **7**, 41

Monochlorhydrochinon stellt in Bezug auf den Schmelzpunkt und in mehreren Winkeln kein Mittelglied zwischen Hydrochinon und Tetrachlorhydrochinon dar, was seine Erklärung findet einmal in dem Uebergange vom labilen Zustande zum stabilen, zweitens in der im Allgemeinen starken morphotropischen Einwirkung von Chlor, namentlich bei seinem ersten Eintritte in das Molekül.

Nur an zwei Krystallen von p-Dichlorhydrochinon konnten einigermassen messbare Endflächen beobachtet werden, dieselben entsprachen nicht den Formen $\{111\}$ und $\{\bar{1}11\}$ der anderen Verbindungen.

Bei der Unvollständigkeit dieser Reihe, es fehlen darin noch zwei Dichlorhydrochinone (o- bezw. m-Dichlor-) und das Trichlorhydrochinon, und da die entsprechenden Bromverbindungen auch noch nicht krystallographisch bekannt sind, wären alle Schlussfolgerungen hier noch verfrüht; es möge genügen, auf das Interesse hinzuweisen, das die Betrachtung derartiger Gruppen in mehrfacher Beziehung beanspruchen kann.

Bei der später zu behandelnden Reihe der halogensubstituirten Acetanilide haben wir ganz ähnliche, von dem Halogen abhängige Aenderungen wie bei den Hydrochinonen. Es sind aber keine solchen zu constatiren bei den reinen Halogensubstitutionsproducten des Phenols und Benzols, soweit sie bis jetzt zum Vergleiche zur Verfügung stehen. In den ersten beiden Fällen sind es festgefügte Moleküle, in die die Halogene eintreten, in den beiden letzten herrschen complicirte Verhältnisse, die sich erst erkennen lassen werden, wenn alle hier möglichen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen bekannt sind.

2. Von den Halogenphenolen sind gemessen:

1) p-Bromphenol $= C_6H_4.(\overset{1}{O}H).\overset{4}{Br}$ Tetr. pyr.-hem. $c : a = 0{,}4555$
Grünling[1])

2) s-Tribromphenol $= C_6H_2.(\overset{1}{O}H).\overset{2,4,6}{Br_3}$ Monoklin $c : a = 0{,}67095$; $\beta = 125^0\,8'$
Fels

3) Pentachlorphenol $= C_6.(OH).Cl_5$ Monoklin $c : a = 1{,}3308$
Fels (s. S. 369) $a : b : c = 2{,}4689 : 1 : 3{,}2855$; $\beta = 116^0\,1'$ } isodimorph

4) Pentabromphenol $= C_6.(OH).Br_5$ Monoklin $c : a = 1{,}1197$
Fels (s. S. 369) $a : b : c = 3{,}0214 : 1 : 3{,}3832$; $\beta = 102^0\,32{,}5'$ } isodimorph

5) Pentachlorphenolchlor $= C_6.(OCl).Cl_5$ Tetrag. $c : a = 0{,}2785$
Offret[2]), Morel[3])

6) Pentabromphenolbrom $= C_6.(OBr).Br_5$ Rhomb. $c : a = 0{,}6785$
Fels $a : b : c = 0{,}7816 : 1 : 0{,}5303$

Es mögen hier kurz die Verbindungen 2) und 6) betrachtet werden:

s-Tribromphenol $= C_6H_2.(\overset{1}{O}H).\overset{2,4,6}{Br_3}$. Schmelzpunkt 96°.
Monoklin. $a : c = 1 : 0{,}67095$; $\beta = 125^0\,8'$.

Aus Benzol wurden bei sehr langsamer Abkühlung warmer Lösung farblose, stark glasglänzende Krystalle erhalten, die lang- und ziemlich dickprismatisch nach der b-Axe waren.

Infolge ausserordentlicher Spaltbarkeit fasern die Krystalle äusserst leicht parallel der Längsrichtung ab, und waren daher auch keine messbaren Endflächen zu beobachten.

Comb.: $a = \{100\}$, $d = \{101\}$ und $r = \{10\bar{1}\}$ meist gleichmässig entwickelt, während die Formen $f = \{703\}$, $g = \{\bar{1}07\}$ und $h = \{\bar{7}06\}$ nur an je einem Krystalle vorhanden waren.

Spaltbarkeit nach $\{100\}$, $\{101\}$ und nach $\{10\bar{1}\}$ fast gleich vollkommen.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$a : r = (100) : (10\bar{1}) =$	*83° 20,5′	6	—
$d : r = (101) : (\bar{1}01)$	*63 23,5	8	—
$d : a = (101) : (100)$	33 14,5	5	33° 16′

1) Diese Zeitschr. **7**, 582. 2) Diese Zeitschr. **29**, 680.
3) Diese Zeitschr. **21**, 400 und **19**, 527.

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$f : a = (\bar{7}03) : (100)$	=	20° 54′	1	20° 54,5′
$f : d = (\bar{7}03) : (\bar{1}01)$		12 23	1	12 21,5
$g : r = (\bar{1}07) : (\bar{1}01)$		37 22	1	37 3
$g : d = (\bar{1}07) : (\bar{1}01)$		26 18	1	26 20,5
$h : r = (\bar{7}06) : (\bar{1}01)$		6 49	1	7 34
$h : a = (\bar{7}06) : (\bar{1}00)$		76 25,5	1	75 46,5

Axenebene normal zu {010}; zweite Bisectrix liegt in {010} und bildet im stumpfen Winkel β ca. 43° mit c. Doppelbrechung stark.

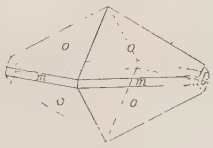
Das s-Trichlorphenol (Schmelzpunkt 68°) ist nach meinen, nach Lehmann'scher Methode angestellten Versuchen völlig isomorph mit der obigen analogen Bromverbindung.

Pentabromphenolbrom $= C_6.(OBr).Br_5$. Schmelzpunkt 128°—129°.

Das Präparat erhielt ich von Herrn Eichwede. Diese Verbindung, leicht aus Chloroform krystallisirend, wurde früher schon von Ditscheiner[1]) gemessen, dessen Angaben aber zum grossen Theile falsch sind.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7816 : 1 : 0{,}5303$.

Fig. 31.



Es sind kleine, körnerförmige Krystalle der Combination $o = \{111\}$, $m = \{110\}$ und $b = \{010\}$ (Fig. 31). Bei raschem Verdunsten des Lösungsmittels schiessen die kleinen Krystalle zusammen, so dass oft sehr grosse, nach einer Fläche von {111} tafelförmige Krystalle entstehen.

		Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	=	*76° 1,5′	14	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$		*47 23,5	19	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$		61 47,5	4	61° 52,5′
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$		81 9,5	2	81 28
$o : m = (111) : (110)$		49 19,5	4	49 16

Axenebene {010}; zweite Bisectrix $= c$.

3. Die Beziehungen in der schon öfters erwähnten Gruppe der Halogenacetanilide sind aus nebenstehender Tabelle (auf S. 407) ersichtlich.

Um den Vergleich mit Acetanilid und p-Chloracetanilid zu ermöglichen, mussten bei den vier anderen Verbindungen die ursprünglich angenommenen Krystallstellungen dahin geändert werden, dass die Formen {011} und {001} in der neuen Stellung {$\bar{1}$11} bezw. {$\bar{1}$01} wurden. Weiter sind beim Acetanilid in der Stellung Bücking's die a- und c-Axen mit einander vertauscht worden.

---

1) Diese Zeitschr. **9**, 596 und Wien. Monatsh. 1880, **1**, 363.

	Acetanilid $C_6H_5(NH.C_2H_3O)$	p-Chloracetanilid $p\text{-}C_6H_4Cl(NH.C_2H_3O)$	p-Bromacetanilid $p\text{-}C_6H_4Br.(NH.C_2H_3O)$	p-Jodacetanilid $p\text{-}C_6H_4J.(NH.C_2H_3O)$	o-p-Dichloracetanilid $C_6H_3Cl_2(NH.C_2H_3O)$	o-p-Dibromacetanilid $C_6H_3Br_2(NH.C_2H_3O)$
	stabil: Rhombisch	Rhombisch-hemim.	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Schmelzp. =	112°—113°	179°—180°	167°	181,5°	143°	146°
$a : b : c$ =	2,0670 : 1 : 0,8488	1,3347 : 1 : 0,6857	1,3895 : 1 : 0,7221	1,4185 : 1 : 0,7415	1,6468 : 1 : 0,6828	1,6179 : 1 : 0,6895
$c : a$ =	0,4107	0,51375	0,5197	0,5227	0,4146	0,4262
β =	90° 0′	90° 0′	90°19′	90°29′	101°26′	101°36′
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00)$ =	72 37	67 2	67 21,5	67 33	79 40	79 47
$(\bar{1}11) : (001)$ =	43 19	40 35,5	—	—	—	—
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	76 17	62 46	65 24,5	66 48	67 23	67 48
$(\bar{1}11) : (111)$ =	34 46	45 56	—	—	—	—
$(\bar{1}11) : (\bar{2}10)$ =	49 20	52 9	51 22	50 57	60 47,5	60 31,5
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$ =	(67 40,5)	62 48,5	62 47	62 47	(77 33)	(77 3,5)
$(\bar{1}01) : (\bar{2}10)$ =	(74 41)	67 39,5	67 56	68 6	80 20,5	79 53,5
$(100) : (210)$ =	45 57	33 43	34 46,5	35 21	38 54	38 24
$(100) : (110)$ =	(64 11)	53 9,5	54 15	54 49	(58 13)	(57 45)
$(\bar{1}11) : (210)$ =	76 20,5	92 2	—	—	77 57	78 25
Spaltb. vollk.	{100}	{100}	$\{\bar{3}01\}$	$\{\bar{3}01\}$	—	—
Spaltb. unvollk.	{001}	{001}	{100}	{100} (?)	$\{\bar{1}01\}$	$\{\bar{1}01\}$
Axenebene	{010}	{010}	{010}	{010}	normal zu {010}	normal zu {010}
Autoren	Bücking, diese Ztschr. **1**, 304	Fels, s. S. 386	Mügge, diese Ztschr. **4**, 335 Panebianco, diese Ztschr. **4**, 393	Sansoni, diese Ztschr. **18**, 102	Haushofer, diese Ztschr. **1**, 622	Mügge, diese Ztschr. **4**, 336

Dann verhält sich das rhombische p-Chloracetanilid zu den monoklinen Brom- und Jodverbindungen wie Zoisit zu Epidot, d. h. die rhombischen Krystalle der ersten Verbindung können so aufgefasst werden, als seien sie aus feinsten Zwillingslamellen einer monoklinen Form aufgebaut, wobei {100} die Zwillingsebene darstellt. Dementsprechend ist die unvollkommene Spaltbarkeit von Bromacetanilid hier eine vollkommene, und eine vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{3}$01} hier nicht vorhanden (der scharf ausgesprochen hemimorphe Charakter der Chlorverbindung wird aber durch diese Auffassung nicht erklärt).

In den Winkeln zeigen Chlor-, Brom- und Jodacetanilid in der That eine äusserst nahe Uebereinstimmung, und zwar liegen alle Winkelwerthe für Bromacetanilid zwischen den entsprechenden der beiden anderen Verbindungen. Ganz ähnliche Beobachtungen haben wir in der Reihe Tetrachlor- bis Tetrabromhydrochinon gemacht (s. S. 396 f.).

Berücksichtigen wir ferner o-p-Dichloracetanilid, so sehen wir auch hier, ausser im Winkel ($\bar{1}11$):($\bar{2}10$), ein weiteres Steigen des Winkelwerthes, wenn derselbe vom Chlor- zum Jodacetanilid gestiegen war, sonst ein Fallen.

Auch für die Dihalogenverbindungen wird wahrscheinlich die Regelmässigkeit herrschen, dass Dibromacetanilid in allem das Mittelglied zwischen Dichloracetanilid und der noch nicht gemessenen Dijodverbindung darstellt.

Zu erwähnen ist, dass Dibromacetanilid in seinen Krystallen verschiedenen Habitus zeigt, die einen sind dickprismatisch nach der c-Axe, entsprechend denen von p-Brom- und p-Jodacetanilid, die anderen sind tafelig nach {010}, ähnlich wie die Krystalle von p-Chloracetanilid.

Aus der Tabelle sind alle Beziehungen, in denen die fünf Halogenverbindungen zum Acetanilid stehen, leicht ersichtlich. Am grössten ist die Uebereinstimmung zwischen Acetanilid und p-Chloracetanilid, da beide gleiches Krystallsystem und gleiche Spaltbarkeit besitzen.

Endlich ist bemerkenswerth, dass von Lehmann[1]) noch eine »labile, wahrscheinlich monokline Modification« des Acetanilids beobachtet wurde.

Von Interesse ist in dieser Reihe die Kenntniss der Aequivalentvolumina und topischen Axenverhältnisse.

Zur Bestimmung der dazu nöthigen spec. Gew. lagen die Verbindungen Acetanilid, p-Chloracetanilid, p-Bromacetanilid und o-p-Dibromacetanilid vor, und wurde gefunden:

	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:
$C_6H_5.(NH.C_2H_3O)$	135,04	1,206	111,97
$C_6H_4.\overset{4}{Cl}.(\overset{1}{NH}.C_2H_3O)$	169,49	1,385	122,37
$C_6H_4.\overset{4}{Br}.(\overset{1}{NH}.C_2H_3O)$	214,00	1,711	125,07
$C_6H_3.\overset{2,4}{Br_2}.(\overset{1}{NH}.C_2H_3O)$	292,96	1,976	148,26

1) Diese Zeitschr. **10**, 9.

Mit Hülfe der Axenverhältnisse (vergl. Tabelle auf S. 407):

Acetanilid	2,0670 : 1 : 0,8488	(Bücking),
p-Chlor -	1,3347 : 1 : 0,6857	(Fels),
p-Brom -	1,3895 : 1 : 0,7221; $\beta = 90^0 19'$	(Mügge),
o-p-Dibrom -	1,6179 : 1 : 0,6895; $\beta = 101\ 36'$	(-)

ergeben sich dann die topischen Axen:

	χ	ψ	ω
Acetanilid	8,260	3,996	3,392
p-Chlor -	6,825	5,114	3,506
p-Brom -	6,941	4,995	3,607
o-p-Dibrom -	8,313	5,139	3,543

Dieselben zeigen ganz ähnliche Verhältnisse wie die krystallographischen Axen. Da obige vier Verbindungen aber nicht isomorph sind, so dürfen gemäss den Untersuchungen Muthmann's keine bestimmten Schlüsse aus ihren topischen Axenverhältnissen gezogen werden. Bemerkenswerth ist aber die nahe Uebereinstimmung von χ bei Acetanilid und o-p-Dibromacetanilid.

Die Aequivalentvolumina steigen ganz beständig mit den Molekulargewichten. Wie erwähnt, stehen die Krystalle von p-Chloracetanilid und p-Bromacetanilid, trotzdem sie verschiedenen Systemen angehören, im Habitus und in den Winkeln einander äusserst nahe; dementsprechend weichen die Aequivalentvolumina beider Verbindungen relativ nur sehr wenig von einander ab. Dies ist, wie Muthmann nachgewiesen hat, eine fast regelmässige Erscheinung.

4. Der Krystallcharakter des Acetanilids bleibt im Allgemeinen auch erhalten, wenn im Molekül in der Para-Stellung zur Acetylamidogruppe noch andere Substituenten eintreten (s. umstehende Tabelle auf S. 410).

p-Acetanisidin und p-Acetphenetidin sind ebenso wie Acetanilid tafelig nach {100} ausgebildet und zeigen in den Pyramidenwinkeln unter einander eine ziemlich nahe Uebereinstimmung.

Sehr auffallend ist die grosse Aehnlichkeit im Prismenwinkel und daher im Verhältnisse $a : b$ bei p-Chloracetanilid, p-Acetanisidin und p-Acetphenetidin, Verbindungen, die sich nur durch die Gruppen Cl, (OCH_3) bezw. (OC_2H_5) unterscheiden. Beim p-Acetamidophenol $= C_6H_4(OH)(NH.CH_2O_3)$ ist der Prismenwinkel zwar auch sehr ähnlich jenen Werthen, diese Verbindung unterscheidet sich aber von den anderen sehr wesentlich durch das Fehlen jedweder pyramidalen Form. Die Vertretung von Halogen, hier Chlor, durch (OCH_3) bewirkt in diesem Falle also eine geringere Aenderung des Krystallhabitus und der Winkel, als eine solche durch (OH).

p-Acetanisidin stellt den Methyläther von p-Acetamidophenol dar und zeigt ausser im Prismenwinkel, wie eben erwähnt, keine Beziehung zu

	Acetanilid $C_6H_5(NH.C_2H_3O)$	p-Chloracetanilid $p\text{-}C_6H_4Cl(NH.C_2H_3O)$	p-Acetanisidin $p\text{-}C_6H_4(OCH_3).(NH.C_2H_3O)$	p-Acetphenetidin $p\text{-}C_6H_4(OC_2H_5).(NH.C_2H_3O)$	p-Acetamidophenol $p\text{-}C_6H_4(OH).(NH.C_2H_3O)$
	stabil: Rhombisch	Rhombisch-hemimorph	Rhombisch	Monoklin	Monoklin
Schmelzpunkt =	112°– 113°	179°—180°	127°	135°	168°—169°
$a : b : c$ =	2,0670 : 1 : 0,8488	1,3347 : 1 : 0,6857	1,34896 : 1 : 0,8304	1,3828 : 1 : 0,8054 [1]	1,3688 : 1 : 1,5103
$c : a$ =	0,4107	0,51375	0,6156	0,5824	1,1034
β =	90° 0′	90° 0′	90° 0′	104° 3,5′	115° 49,5′
$(\bar{1}11) : (\bar{1}00)$ =	72 37	67 2	64 39,5	74 45,5	—
$(\bar{1}11) : (001)$ =	43 19	40 35,5	45 57	48 19	—
$(\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$ =	76 17	62 46	70 32	74 29	—
$(\bar{1}11) : (111)$ =	34 46	45 56	50 41	—	—
$(\bar{1}11) : (210)$ =	49 20	52 9	—	—	—
$(\bar{1}01) : (\bar{1}00)$ =	(67 40,5)	62 48,5	(58 23)	70 43	53 26
$(\bar{1}01) : (210)$ =	(74 41)	67 39,5	—	—	—
$(100) : (210)$ =	45 57	33 43	—	—	—
$(100) : (110)$ =	(64 11)	53 9,5	53 27	53 18	50 56
Spaltbark. vollk.	{100}	{100}	{001}	{$\bar{1}$01}	—
Spaltbark. unvollk.	{001}	{001}		—	{010}, {$\bar{1}$01}
Axenebene	{010}	{010}	{010}	{010}	normal zu {010}
Erste Bisectrix =	c	c	c	—	b
Autoren	Bücking, diese Zeitschr. **1**, 304	Fels, s. S. 386	Sansoni, diese Zeitschr. **18**, 104	Monti, diese Zeitschr. **25**, 415	Fels, s. S. 387 ff.

1) Umstellung wie bei p-Bromacetanilid, s. S. 406 unten.

ihm. Die gleiche krystallographische Differenz zwischen einem Phenol und seinem Aether finden wir fast überall wieder.

Bodewig[1]) macht auf gewisse morphotropische Beziehungen zwischen der Phenyldibrompropionsäure und ihren Estern aufmerksam, und Strüver[2]) sagt, Santonsäure und Santonsäureäthylester seien völlig isomorph.

Einen ähnlichen Fall einer solchen »Isomorphie« haben wir in folgenden zwei Verbindungen:

Nitropyrogallolmethyläther Sansoni[3]) Monoklin
$C_6H_2.NO_2.(OH)_2.(OCH_3)$ $a : b : c = 0{,}7463 : 1 : 0{,}5066;\ \beta' = 81^0\ 3'$

Nitropyrogalloltrimethyläther Fock[4]) Monoklin
$C_6H_2.NO_2.(OCH_3)_3$ $a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}5119;\ \beta' = 80\ 54$

Die Krystalle beider Verbindungen spalten nach {001} und zeigen in ihrem Habitus sowie in ihren Winkeln die allergrösste Uebereinstimmung. Bei der ersten Verbindung wurden vom Verf. die a- und c-Axen der Sansoni'schen Stellung mit einander vertauscht, um so die bisher noch nicht beachtete grosse Aehnlichkeit beider Verbindungen klar auszudrücken.

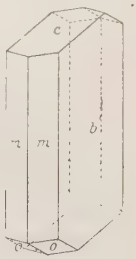
Wir haben es hier mit einem sehr merkwürdigen Falle zu thun, der aber kein solcher der Isomorphie ist, da, wie gesagt, eine Aehnlichkeit zwischen einem Phenol und seinem Aether nur ganz vereinzelt auftritt.

Weiter giebt Strüver (a. a. O.) an, p-Santonsäuremethylester und p-Santonsäureäthylester seien isomorph; eine auch wohl ziemlich allein dastehende Erscheinung. Auch bei grossem Molekül tritt sonst immer zwischen beiden Estern ein scharfer Gegensatz hervor. Dafür ein Beispiel:

5. p-Dichlorterephtalsäuredimethylester Fels Monoklin
$a : b : c = 0{,}6263 : 1 : 0{,}2714;\ \beta = 98^0\,58'$
p-Dichlorterephtalsäurediäthylester Muthmann[5]) Monoklin
$a : b : c = 1{,}2229 : 1 : 2{,}2746;\ \beta = 91\ 44$

p-Dichlorterephtalsäuredimethylester $= C_6H_2.(\overset{1,4}{COOCH_3})_2.\overset{2,5}{Cl_2}$.
Schmelzpunkt 137°—138°.
Spec. Gew. bei 19,5° = 1,612.

Fig. 32.



Monoklin. $a : b : c = 0{,}6263 : 1 : 0{,}2714;\ \beta = 98^0\,58'$.

Die aus Benzol und aus Aceton erhaltenen, sehr spröden Krystalle waren theils stark glänzend und langprismatisch nach der c-Axe, theils schwach gelblich und dicktafelig nach $b = \{010\}$. Combination: $m = \{110\}$, $b = \{010\}$, $c = \{001\}$, $o = \{11\bar{1}\}$ (Fig. 32). An einem Krystalle wurde noch die Form $e = \{24\bar{1}\}$ beobachtet.

1) Diese Zeitschr. **3**, 418.
2) Diese Zeitschr. **2**, 620.
3) Diese Zeitschr. **18**, 107.
4) Diese Zeitschr. **17**, 583.
5) Diese Zeitschr. **15**, 69.

	Beobachtet:	Kanten:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	*63°33′	39	—
$m : c = (110) : (001)$	*82 23	26	—
$m : o = (110) : (11\bar{1})$	*69 10,5	6	—
$m : b = (110) : (010)$	58 13	14	58°13,5′
$o : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	28 26	2	28 26,5
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	76 3	4	75 21,5
$o : o = (11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	28 53	1	29 17
$o : m = (11\bar{1}) : (1\bar{1}0)$	84 53,5	4	84 53,5
$e : c = (24\bar{1}) : (00\bar{1})$	58 13	1	57 46,5
$e : b = (24\bar{1}) : (010)$	48 27	2	48 36,5

Die Auslöschungsschiefe zur Prismenkante auf {110} beträgt 13°.

Axenebene normal zu {010}; erste Bisectrix liegt in {010} und bildet im stumpfen Winkel β 14,5° mit c.

6. Eine merkwürdige Uebereinstimmung herrscht noch zwischen folgenden zwei Verbindungen:

p-Dichlorbenzol $C_6H_4.\overset{1,4}{Cl_2}$

p-Nitrochlorbenzol $C_6H_4.\overset{1}{NO_2}.\overset{4}{Cl}$

sowie zwischen den entsprechenden Bromverbindungen.

Der Ersatz von Chlor durch NO_2 übt auf den Habitus, die Spaltbarkeit, die Winkel und die optischen Eigenschaften der Krystalle in diesem speciellen Falle nur einen geringen Einfluss aus.

	p-Dichlorbenzol (s. S. 361):	p-Nitrochlorbenzol (s. S. 375):
$a : b : c =$	2,3666 : 1 : 1,392	1,9577 : 1 : 1,1203
$\beta =$	100°25′	97°11′
$(100) : (10\bar{1}) =$	67 30	65 43
$(100) : (110) =$	66 45	62 45,5
$(110) : (\bar{1}10) =$	46 30	54 21
$(110) : (001) =$	85 54,5	86 43
$(110) : (10\bar{1}) =$	81 19	79 11,5
Spaltbarkeit unvollk.:	{001}	{001}, {110}
Axenebene:	{010}	{010}
Erste Bisectrix:	im spitzen Winkel β	im spitzen Winkel β

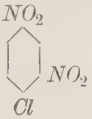
In allen anderen Fällen einer Ersetzung von Halogen durch die NO_2-Gruppe haben wir einen scharf ausgesprochenen Unterschied zwischen den betreffenden Verbindungen, wie dies schon der verschieden starken morphotropischen Einwirkung von Halogen und NO_2 entspricht.

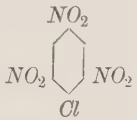
Bedenkt man, dass nach den Untersuchungen Groth's auch dem Hydroxyl, wie der NO_2-Gruppe, im Allgemeinen nur eine schwache morphotropische Einwirkung zukommt, so steht damit das Resultat meiner Arbeit,

dass nämlich keine isomorphe Ersetzung von Chlor, Brom oder Jod durch Hydroxyl möglich ist, im vollsten Einklange.

Für die morphotropische Wirkung von NO_2 sind folgende zwei Gruppen von Interesse:

7. p-Nitrochlorbenzol | Dinitrochlorbenzol (β-Mod.) | s-Trinitrochlorbenzol





Monoklin | Rhombisch, sphen.-hem. | Monoklin

$a:b:c = 1{,}9577:1:1{,}1203$; $\beta = 97^0\,11'$ Fels | $a:b:c = 0{,}8346:1:0{,}3866$ Des Cloizeaux | $a:b:c = 1{,}8329:1:0{,}8114$; $\beta = 102^0\,51'$ Bodewig

Die Aehnlichkeit der beiden monoklinen Verbindungen spricht sich ausser im Krystallhabitus in folgenden Winkeln aus:

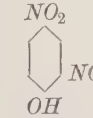
	p-Nitrochlorbenzol:	Trinitrochlorbenzol:
$(110):(100)$	$= 62^0\,45{,}5'$	$60^0\,46{,}5'$
$(001):(110)$	$86\ 43$	$83\ 46$

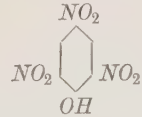
Ferner entsprechen die Winkel $(110):(100) = 62^0\,45{,}5'$ und $(100):(10\bar{1}) = 65^0\,43'$ des p-Nitrochlorbenzols nahe denen von $(120):(100) = 59^0\,5'$ bezw. $(101):(100) = 65^0\,9'$ beim Dinitrochlorbenzol.

8. Um in der nächsten Gruppe die Beziehungen deutlich zu machen, musste beim Dinitrophenol (s. S. 384) die ursprünglich angenommene Stellung folgendermassen geändert werden:

$\{010\}$ wird $\{100\}$
$\{011\}$ - $\{102\}$
$\{110\}$ - $\{120\}$. Dann ergiebt sich:

p-Nitrophenol | Dinitrophenol | s-Trinitrophenol





stabil: Monoklin | Rhombisch | Rhombisch-hemim.

$a:b:c = 0{,}6625:1:0{,}6849$ | $= 1{,}1143:1:1{,}1763$ | $= 1{,}0389:1:1{,}0671$
$c:a = 1{,}0338$ | $1{,}0556$ | $1{,}027$
$\beta = 103^0\,22{,}5'$

Bei den beiden rhombischen Gliedern der Gruppe sind folgende Winkel sehr ähnlich:

	Dinitrophenol:	Trinitrophenol:
$(120):(100)$	$= 65^0\,50'$	$64^0\ 7'$
$(102):(100)$	$62\ 10{,}5$	$63\ 9$

In der ganzen Gruppe stimmt das Verhältniss $c:a$ auffallend überein.

9. Um den Unterschied in der morphotropischen Wirkung von Halogen und Hydroxyl noch einmal hervorzuheben, sei folgendes Beispiel gewählt:

m-Nitrochlorbenzol

Rhombisch

$a : b : c = 0{,}4975 : 1 : 0{,}5608$

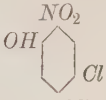
Nitro-p-dichlorbenzol

Triklin

$= 0{,}8763 : 1 : ?$

$\alpha = 73^0\,1'$, $\beta = 112^0\,58'$, $\gamma = 109^0\,52'$

Nitro-p-chlorphenol

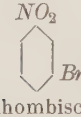


Monoklin

$= 2{,}8551 : 1 : 1{,}5370$

$\beta = 112^0\,46'$

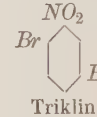
m-Nitrobrombenzol



Rhombisch

$a : b : c = 0{,}4957 : 1 : 0{,}5549$

Nitro-p-dibrombenzol

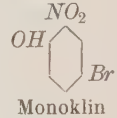


Triklin

$= 1{,}1743 : 1 : 0{,}5364$

$\alpha = 62^0\,20'$, $\beta = 123^0\,35'$, $\gamma = 121^0\,8{,}5'$

Nitro-p-bromphenol

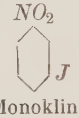


Monoklin

$= 2{,}9410 : 1 : 1{,}6249$

$\beta = 115^0\,58'$

m-Nitrojodbenzol



Monoklin

$a : b : c = 2{,}2961 : 1 : 1{,}1297$; $\beta = 104^0\,38'$.

Durch den Eintritt von Chlor bezw. Brom in das Molekül des m-Chlor- und m-Bromnitrobenzols sind starke Aenderungen hervorgerufen worden, sowohl im Krystallsystem wie in den Winkeln.

Nitro-p-chlorphenol und Nitro-p-bromphenol dagegen zeigen in dem Habitus ihrer Krystalle und in Bezug auf mehrere Winkel eine nahe Uebereinstimmung mit dem m-Nitrojodbenzol und stehen daher in enger Beziehung zu der isomorphen ersten Gruppe. Es ist z. B.

	m-Nitrojodbenzol	Nitro-p-chlorphenol	Nitro-p-bromphenol
$(101) : (001)$	$= 22^0\,57'$	$22^0\,20'$	$21^0\,48'$

Also auch aus dieser Art der Betrachtung ergiebt sich die Unmöglichkeit einer isomorphen Ersetzung von Chlor, Brom oder Jod durch Hydroxyl.

Soweit von den, in vorstehender Arbeit besprochenen Halogenverbindungen Präparate vorlagen, wurden für unzweifelhaft isomorphe Gruppen mittelst Bestimmung des specifischen Gewichtes die topischen Axen der Einzelverbindungen berechnet.

Es zeigt sich dabei immer mit der Vergrösserung des Molekulargewichtes ein Steigen des Aequivalentvolumens, welch' letzteres je nach den Winkelunterschieden zwischen den Einzelsubstanzen mehr oder weniger zunimmt. Dementsprechend sind auch die topischen Axen für die *Br*-Ver-

bindungen, von einzelnen geringfügigen Ausnahmen abgesehen, grössere als die der analogen *Cl*-Verbindungen.

Die entsprechenden Zahlen für Dichlor- bezw. Dibromcyanacetamid wurden bereits S. 403 angegeben.

Hier in Kürze die für die anderen Gruppen gewonnenen Resultate:

I.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aeq.-Vol.:	Diff.:
a) p-Dichlorbenzol (S. 361)	146,9	1,526	96,265	8,08
b) p-Dibrombenzol (S. 362)	235,94	2,261	104,35	

a) $a : b : c = 2{,}3666 : 1 : 1{,}392$; $\beta = 100^0 25'$ (Des Cloizeaux)
b) - $= 2{,}472 : 1 : 1{,}3774$; $\beta = 98\ 11{,}5$ (Friedel, Fels)
a) $\chi : \psi : \omega = 7{,}330 : 3{,}097 : 4{,}311$
b) - $= 7{,}763 : 3{,}141 : 4{,}325$

Wie man sieht, wird durch den Eintritt von *Br* für *Cl* nur χ stark geändert; in den Winkelwerthen betragen die grössten Differenzen etwas über 2^0, und zwar für β und $(111) : (\bar{1}10)$. Das Aequivalentvolumen der *Br*-Verbindung ist um 8,08 Einheiten grösser als das der *Cl*-Verbindung.

II.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) p-Nitrochlorbenzol (S. 375)	157,49	1,520	103,61	0,84
b) p-Nitrobrombenzol (S. 375)	202,01	1,934	104,45	

a) $a : b : c = 1{,}9577 : 1 : 1{,}1203$; $\beta = 97^0 11'$ (Fels)
b) - $= 1{,}9336 : 1 :$? $\beta = 97\ 57$ (Fels)
a) $\chi : \psi : \omega = 7{,}096 : 3{,}625 : 4{,}061$

Die beiden Verbindungen weisen in dem Winkel β bezw. $(210) : (2\bar{1}0)$ eine Differenz von 48,5′ bezw. 46′ auf; dementsprechend unterscheiden sich auch die beiden Aequivalentvolumina nur wenig von einander.

Auf S. 412 wurde auf die Aehnlichkeit zwischen p-Dichlor- bezw. Dibrombenzol und p-Nitrochlor- bezw. Nitrobrombenzol hingewiesen. Diese erklärt sich aus den Aequivalentvolumina sehr leicht, für die beiden *Br*-Verbindungen sind dieselben fast gleich.

III.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) p-Chloranilin (S. 385 f.)	127,49	1,427	89,343	6,697
b) p-Bromanilin (S. 385)	172,01	1,791	96,04	

a) $a : b : c = 0{,}935 : 1 : 0{,}804$ (Des Cloizeaux)
b) - $= 0{,}9046 : 1 : 0{,}8100$ (Arzruni)
a) $\chi : \psi : \omega = 4{,}597 : 4{,}917 : 3{,}953$
b) - $= 4{,}595 : 5{,}080 : 4{,}115$

Bemerkenswerth ist, dass bei gleichbleibendem χ die Werthe für ψ und ω beide um den gleichen Betrag zunehmen, was darauf hindeutet, dass in den Krystallmolekülen die Halogenatome in Richtung der beiden Axen *b* und *c* gleich dicht gelagert sind.

Die Winkeldifferenzen zwischen den Halogenverbindungen betragen für:

$(111):(1\bar{1}1) = 0^{0}32'$
$(111):(11\bar{1}) \quad 1 \quad 4$
$(111):(\bar{1}11) \quad 1 \quad 58$

IV.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) s-Tetrachlorbenzol (S. 365)	215,8	1,858	116,14	13,97
b) s-Tetrabrombenzol (S. 364)	393,84	3,027	130,11	

a) $a:b:c = 0{,}9041 : 1 : 0{,}3649$; $\beta = 99^{0}26'$ (Bodewig)
b) - $= 0{,}9489 : 1 : 0{,}3474$; $\beta = 94\ 24{,}5$ (Fels)
a) $\chi:\psi:\omega = 6{,}413 : 7{,}093 : 2{,}589$
b) - $= 6{,}967 : 7{,}343 : 2{,}551$

Auffallenderweise ist ω für Tetrabrombenzol etwas kleiner als bei Tetrachlorbenzol.

Der starken Zunahme des Aequivalentvolumens entspricht eine bedeutende Aenderung in Bezug auf χ und ψ, wie auch die Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ bezw. β Differenzen von $3^{0}21{,}5'$ bezw. $5^{0}1{,}5'$ aufweisen.

V.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) Tetrachlorhydrochinon (S. 367)	247,8	2,615	94,76	46,11
b) Tetrabromhydrochinon (S. 370)	425,84	3,023	140,87	

a) $a:b:c = 3{,}009 : 1 : 2{,}584$; $\beta = 103^{0}26'$ (Fock)
b) - $= 3{,}0437 : 1 : 2{,}9659$; $\beta = 102\ 8$ (Fels)
a) $\chi:\psi:\omega = 6{,}989 : 2{,}323 : 6{,}002$
b) - $= 7{,}663 : 2{,}518 : 7{,}468$

Die grössten Winkeldifferenzen bestehen in Bezug auf $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ und $(111):(1\bar{1}1)$, nämlich $3^{0}5{,}5'$ bezw. $4^{0}32{,}5'$.

Von Interesse wäre es, für die S. 396 erwähnten Zwischenglieder: Trichlorbromhydrochinon, p-Dichlor-p-dibromhydrochinon etc. ebenfalls die topischen Axen zu kennen.

VI.	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) Trinitrochlorbenzol (S. 384)	247,57	1,797	137,77	10,58
b) Trinitrojodbenzol (S. 384)	338,97	2,285	148,35	

a) Monoklin $a:b:c = 0{,}8414 : 1 : 1{,}8329$; $\beta = 102^{0}51'$ (Bodewig)[1])
b) Tetragonal $a:c = 1 : 1{,}958$ (Fels)
a) $\chi:\psi:\omega = 3{,}703 : 4{,}563 : 8{,}364$
b) - $= 4{,}231 : 4{,}231 : 8{,}285$

Die krystallographischen Axen beider, zwar chemisch analogen, aber nicht isomorphen Verbindungen lassen nicht die nahe Beziehung erkennen, die zwischen ihnen besteht. Diese tritt in den topischen Axen deutlich

1) Mit Vertauschung der a- und c-Axen Bodewig'scher Stellung.

hervor; beide ω sind sehr ähnlich, und das $\chi (= \psi)$ für Trinitrojodbenzol liegt fast genau in der Mitte zwischen χ und ψ des Trinitrochlorbenzols.

Die bei letzterer Verbindung beobachteten Formen waren — in der neuen Stellung — {100}, {001}, {011}, {101}, {$\bar{1}$01} und {$\bar{1}$21}; bei Trinitrojodbenzol wurden gefunden: {111}, {100}, {001} und {12.0.19}. Es lassen sich folgende Winkelbeziehungen erkennen:

	Trinitrochlorbenzol:		Trinitrojodbenzol:
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= 76° 43′	nicht beob.	83° 22,5′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00)	44 59		48 19
($\bar{1}$11) : (001)	80 3		70 8,5
(101) : (100)	21 27		—
(101) : (001)	55 42		—
(12.0.19) : (100)	—		38 57,5
(12.0.19) : (001)	—		51 2,5

Endlich wäre folgende Gruppe zu betrachten:

VII.

	Mol.-Gew.:	Spec. Gew.:	Aequiv.-Vol.:	Diff.:
a) o-p-Dichlor-o-nitrophenol (S. 398)	207,94	1,822	114,12	8,25
b) o-p-Dibrom-o-nitrophenol (s. ebenda)	296,98	2,427	122,37	9,43
c) p-o-Bromjod-o-nitrophenol (s. ebenda)	343,86	2,609	131,8	42,52
d) o-p-Dijod-o-nitrophenol (S. 400)	390,74	2,2415	174,32	

a) $a : b : c$ = 0,5216 : 1 : 0,5983; β = 114° 38,5′ (Fels)
b) - = 0,5151 : 1 : 0,5912; β = 114 37 (Arzruni)
c) - = 0,5198 : 1 : 0,5871; β = 114 28 (Groth)
d) - = 0,5948 : 1 : ? β = 101 11 (Fels)

a) $\chi : \psi : \omega$ = 3,8507 : 7,3825 : 4,4169
b) - = 3,9237 : 7,6175 : 4,5034
c) - = 4,0543 : 7,7997 : 4,5791
d) - = ?

In Bezug auf Aequivalentvolumen und topische Axen bildet Dibromnitrophenol das Mittelglied zwischen der Dichlor- und der Bromjod-Verbindung. Jedoch ist die Vergrösserung der topischen Axen im Allgemeinen nicht analog dem Steigen des Aequivalentvolumens. Die drei genannten Verbindungen stehen einander in Bezug auf die Krystallwinkel sehr nahe, wie aus den Axenverhältnissen leicht zu ersehen ist. Dijod-o-nitrophenol dagegen steht, wie S. 400 näher dargelegt, in einem starken Gegensatze zu ihnen; vielleicht findet diese Thatsache in dem verhältnissmässig sehr grossen Aequivalentvolumen des Dijod-o-nitrophenols ihre Erklärung.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Groth, unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.